

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-047928  
(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

H01L 41/09  
B41J 2/045  
B41J 2/055  
B41J 2/16  
G01C 19/56  
G01P 9/04  
H01L 41/08  
H01L 41/18  
H01L 41/187  
H01L 41/22  
H01L 41/24

(21)Application number : 2002-363256

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.2002

(72)Inventor : FUJII AKIYUKI  
TORII HIDEO  
TAKAYAMA RYOICHI  
TOMOSAWA ATSUSHI  
MURATA AKIKO  
HIRASAWA HIROSHI

(30)Priority

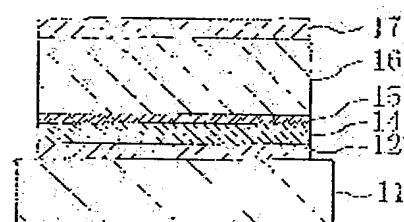
Priority number : 2001384313 Priority date : 18.12.2001 Priority country : JP  
2001384314 18.12.2001 JP  
2002138793 14.05.2002 JP

(54) PIEZOELECTRIC ELEMENT, INK JET HEAD, ANGULAR VELOCITY SENSOR, AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND INK JET RECORDING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce fluctuation in the characteristics of a piezoelectric element and to enhance the withstand voltage and the reliability by forming a piezoelectric layer made of a perovskite oxide with excellent crystalline performance and (001) plane crystal orientation.

SOLUTION: A adhesion layer 12 is provided on a substrate 11, a first electrode layer 14 made of a noble metal containing titanium or titanium oxide is provided on the adhesion layer 12, and an orientation control layer 15 preferentially oriented with the (100) plane or the (001) plane is provided on the first electrode layer 14. The vicinity of the surface of the orientation control layer 15 at the side of the first electrode layer 14 is structured such that the region of the (100) plane or (001) plane orientation exists on the titanium or the titanium oxide located at the layer 15 side surface of the first electrode layer 14 and the area of the region at a cross section perpendicular to a layer thickness direction becomes greater toward the opposite side from the first electrode layer 14. A piezoelectric layer 16 preferentially oriented with the (001) plane is provided onto the orientation control layer 15.



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-47928

(P2004-47928A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

H01L 41/08  
 B41J 2/045  
 B41J 2/055  
 B41J 2/16  
 GO1C 19/56

F 1

H01L 41/08  
 GO1C 19/56  
 GO1P 9/04  
 B41J 3/04 103A  
 B41J 3/04 103H

テーマコード(参考)

2C057  
 2F105

審査請求 有 請求項の数 21 O.L (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-363256 (P2002-363256)  
 (22) 出願日 平成14年12月16日 (2002.12.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-384313 (P2001-384313)  
 (32) 優先日 平成13年12月18日 (2001.12.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-384314 (P2001-384314)  
 (32) 優先日 平成13年12月18日 (2001.12.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-138793 (P2002-138793)  
 (32) 優先日 平成14年5月14日 (2002.5.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100077931  
 弁理士 前田 弘  
 (74) 代理人 100094134  
 弁理士 小山 廣毅  
 (74) 代理人 100110939  
 弁理士 竹内 宏  
 (74) 代理人 100110940  
 弁理士 嶋田 高久  
 (74) 代理人 100113262  
 弁理士 竹内 弘二  
 (74) 代理人 100115059  
 弁理士 今江 克実

最終頁に続く

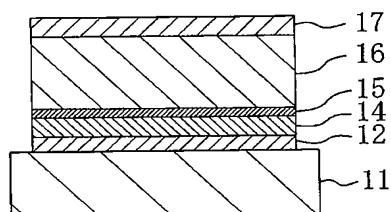
(54) 【発明の名称】圧電素子、インクジェットヘッド、角速度センサ及びこれらの製造方法、並びにインクジェット式記録装置

## (57) 【要約】

【課題】圧電素子において結晶性及び(001)面結晶配向性の良好なペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層を形成して、この圧電素子の特性ばらつきを低減するとともに、耐電圧及び信頼性を向上させる。

【解決手段】基板11上に密着層12を設け、密着層12上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層14を設け、第1の電極層14上に、(100)面又は(001)面に優先配向した配向制御層15を設ける。この配向制御層15における第1の電極層14側の表面近傍部を、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しきつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層14側から反対側に向かって大きくなる構造とする。この配向制御層15上に、(001)面に優先配向した圧電体層16を設ける。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に設けられた第1の電極層と、該第1の電極層上に設けられた配向制御層と、該配向制御層上に設けられた圧電体層と、該圧電体層上に設けられた第2の電極層とを備えた圧電素子であって、

上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、

上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とする圧電素子。  
10

## 【請求項 2】

請求項1記載の圧電素子において、

配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなることを特徴とする圧電素子。  
20

## 【請求項 3】

請求項2記載の圧電素子において、

チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 4】

請求項2又は3記載の圧電素子において、

チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1つに記載の圧電素子において、

第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であることを特徴とする圧電素子。  
30

## 【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1つに記載の圧電素子において、

第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいことを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 7】

請求項1～6のいずれか1つに記載の圧電素子において、

圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなることを特徴とする圧電素子。  
40

## 【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1つに記載の圧電素子において、

基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられていることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 9】

第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第2の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを  
50

吐出させるように構成されたインクジェットヘッドであって、  
上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、  
上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とするインクジェットヘッド。  
10

【請求項10】

第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第1の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドであって、

上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、  
上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とするインクジェットヘッド。  
20

【請求項11】

固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサであって、  
30

上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、  
上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、  
上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とする角速度センサ。  
40

【請求項12】

請求項11記載の角速度センサにおいて、  
配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなることを特徴とする角速度センサ。  
50

## 【請求項 13】

請求項 12 記載の角速度センサにおいて、  
チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が 0 を越え 25 モル% 以下であることを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 14】

請求項 12 又は 13 記載の角速度センサにおいて、  
チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0 を越え 10 モル% 以下であることを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 15】

10

請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
第 1 の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも 1 種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が 0 を越え 30 モル% 以下であることを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 16】

請求項 11 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
第 1 の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が 2 nm よりも小さいことを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 17】

20

請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなることを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 18】

請求項 11 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
基板と第 1 の電極層との間に、該基板と第 1 の電極層との密着性を高める密着層が設けられていることを特徴とする角速度センサ。

## 【請求項 19】

30

基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第 1 の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第 1 の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第 2 の電極層を形成する工程とを含む圧電素子の製造方法であって、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第 1 の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を (100) 面又は (001) 面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を (001) 面に優先配向させる工程であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

## 【請求項 20】

40

第 1 の電極層と配向制御層と圧電体層と第 2 の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法であって、  
基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第 1 の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第 1 の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に第 2 の電極層を形成する工程と、

上記第 2 の電極層上に、振動層を形成する工程と、

50

上記振動層の第2の電極層とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、

上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを含み、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項21】

第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法であって、

圧力室を形成するための圧力室基板上に、振動層を形成する工程と、

上記振動層上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、

上記圧力室基板に、圧力室を形成する工程とを含み、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項22】

固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの製造方法であって、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に、第2の電極層を形成する工程と、

上記第2の電極層をパターニングして上記駆動電極及び検出電極を形成する工程と、

上記圧電体層、配向制御層及び第1の電極層をパターニングする工程と、

上記基板をパターニングして上記固定部及び振動部を形成する工程とを含み、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とする角速度センサの製造方法。

【請求項23】

請求項9又は10記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、

10

20

30

40

50

上記相対移動手段によりインクジェットヘッドが記録媒体に対して相対移動しているときに、該インクジェットヘッドにおいて圧力室に連通するよう設けたノズル孔から該圧力室内のインクを記録媒体に吐出させて記録を行うように構成されていることを特徴とするインクジェット式記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気機械変換機能を有する圧電素子、この圧電素子を用いたインクジェットヘッド、角速度センサ及びこれらの製造方法、並びに上記インクジェットヘッドを印字手段として備えたインクジェット式記録装置に関する技術分野に属する。

10

【0002】

【従来の技術】

一般に、圧電材料は、機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換し、或いは電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する材料である。この圧電材料の代表的なものとしては、ペロブスカイト型結晶構造のチタン酸ジルコン酸鉛 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) (以下、P Z T という) がある。この P Z T において最も大きな圧電変位が得られる方向は、正方晶系の場合には  $<001>$  方向 (c 軸方向) であり、菱面体晶系の場合には  $<111>$  方向である。しかし、多くの圧電材料は、結晶粒子の集合体からなる多結晶体であるため、各結晶粒子の結晶軸はでたらめな方向を向いている。したがって、自発分極  $P_s$  もでたらめに配列している。

20

【0003】

ところで、近年の電子機器の小型化に伴って、圧電材料を用いた圧電素子に対しても小型化が強く要求されるようになってきている。そして、この要求を満足させるために、圧電素子を、従来より多く使用されてきた焼結体に比べて体積を著しく小さくできる薄膜の形態で使用しつつあり、このような圧電素子に対する薄膜化の研究開発が盛んになってきている。例えば、正方晶系 P Z T の場合、自発分極  $P_s$  は c 軸方向を向いているので、薄膜化しても高い圧電特性を実現するためには、P Z T 薄膜を構成する結晶の c 軸を基板表面に対して垂直方向に揃える必要がある。これを実現するために、従来においては、スパッタ法を用いて、結晶方位 (100) 面が表面に出るように切り出した NaCl 型結晶構造の酸化マグネシウム ( $MgO$ ) からなる単結晶の基板を用い、この基板上に、下部電極として (100) 面に配向した Pt 電極薄膜を形成し、この Pt 電極上に、その表面に対して垂直方向に c 軸配向した P Z T 薄膜を  $600 \sim 700$  °C の温度で形成していた (例えば、非特許文献 1、特許文献 1 参照)。この場合、P Z T 薄膜を形成する前に、P Z T 薄膜の下地層として  $Zr$  が存在しない  $PbTiO_3$  や  $(Pb, La)TiO_3$  からなる膜厚 0.1  $\mu m$  の圧電体層を、(100) 面に配向した Pt 電極上に形成しておいて、その上に膜厚 2.5  $\mu m$  の P Z T 薄膜をスパッタ法により形成すると、P Z T 薄膜形成の初期に  $Zr$  酸化物からなる結晶性の低い層が形成され難くなり、より高い結晶性の P Z T 薄膜が得られる。つまり、(001) 面配向度 ( $\alpha(001)$ ) が略 100% の P Z T 薄膜が得られる。

30

【0004】

ここで、 $\alpha(001)$  は、

$$\alpha(001) = I(001) / \sum I(hkl)$$

で定義している。 $\sum I(hkl)$  は、X線回折法において、Cu-K $\alpha$ 線を用いたときの $2\theta$ が $10 \sim 70$ °でのペロブスカイト型結晶構造のP Z T における各結晶面からの回折ピーク強度の総和である。尚、(002) 面及び (200) 面は (001) 面及び (100) 面と等価な面であるため、 $\sum I(hkl)$  には含めない。

40

【0005】

ところが、上記方法では、下地基板として  $MgO$  単結晶基板を用いるため、圧電素子が高価になってしまい、この圧電素子を用いたインクジェットヘッドも高価になってしまいういう問題がある。また、基板材料も  $MgO$  単結晶の一種類に制限されてしまうという欠点

50

がある。

【0006】

そこで、シリコン等の安価な基板の上にPZT等のペロブスカイト型圧電材料の(001)面又は(100)面結晶配向膜を形成する方法として、種々の工夫がなされている。例えば、特許文献2には、(111)面に配向したPt電極上に、PZT又はランタンを含有したPZTの前駆体溶液を塗布し、この前駆体溶液を結晶化させる前に、先ず450～550°Cで熱分解させ、その後550～800°Cで加熱処理して結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、PZT膜の(100)面優先配向膜が生成可能であることが示されている。

【0007】

また、特許文献3には、イリジウム下部電極上に極薄のチタン層を形成することにより、その上に形成するPZT膜の結晶配向性を制御できることが開示されている。この方法は、シリコン等の基板上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を形成し、この下地層上にイリジウムを含有する下部電極を形成し、この下部電極上に極薄のチタン層を積層し、このチタン層上に、圧電特性を有する強誘電体を構成する、金属元素及び酸素元素を含む非晶質の圧電体前駆体薄膜を形成し、この非晶質の薄膜を高温で熱処理する方法で結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、ペロブスカイト型圧電体薄膜に変化させる製造方法である。この製造方法では、チタン層の膜厚によりPZT等の圧電体薄膜の結晶配向性の制御が可能であり、チタン層膜厚を2～10nmとすると、(100)面配向膜が得られる。

10

【0008】

さらに、特許文献4には、ゾル・ゲル法を用いて圧電体薄膜を形成する際、(111)面配向のPt電極上に4～6nmのチタン層を形成し、このチタン層のチタンが酸化した酸化チタンを核にすることで、(100)面配向のPZT膜が得られることが開示されている。

20

【0009】

【特許文献1】

特開平10-209517号公報

【特許文献2】

特許第3021930号公報

30

【特許文献3】

特開2001-88294号公報

【特許文献4】

特開平11-191646号公報

【特許文献5】

特開2000-252544号公報

【特許文献6】

特開平10-81016号公報

【非特許文献1】

“ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス

40

(Journal of Applied Physics)”, (米国), アメリカ物理学会,

1989年2月15日, 第65巻, 第4号, p. 1666-1670

【非特許文献2】

“ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス

(Journal of Applied Physics)”, (米国), アメリカ物理学会,

1998年4月1日, 第83巻, 第7号, p. 3835-3841

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

50

しかし、上記のいずれの方法においても、高価なMgO単結晶基板を用いない方法としては優れているものの、ゾル・ゲル法により圧電体薄膜を形成するため、MgO単結晶基板上に圧電体薄膜を形成する場合のように、膜形成時において結晶配向した結晶性良好な膜を得ることは困難である。このため、先ず非晶質の圧電体薄膜を形成し、この圧電体薄膜を含む積層膜を基板ごと熱処理することで、結晶軸が相応しい方向に優先配向するようしている。

【0011】

また、ゾル・ゲル法では、圧電素子を量産すると、有機物を取り除く脱脂工程において、非晶質の圧電体前駆体薄膜に体積変化によるクラックが生じ易く、さらに、非晶質の圧電体前駆体薄膜を高温加熱して結晶化させる工程においても、結晶変化によりクラックや下部電極との膜剥離が生じ易い。

10

【0012】

そこで、ゾル・ゲル法におけるこれらの課題を解決する方法として、特許文献5や特許文献6には、下部電極にチタンや酸化チタンを添加することが有効であることが示されている。特に、特許文献6では、スパッタ法を用いた場合でも、(100)面配向のPZT膜が得られることが示されている。但し、下部電極上に直接ペロブスカイト型PZT膜が得られるのではなくて、最初に200°C以下の低温でアモルファス又はパイロクロア型結晶構造のPZT膜を形成し、その後、酸素雰囲気中における500~700°Cの高温で熱処理することにより結晶化させており、ゾル・ゲル法と同様に、高温加熱して結晶化させる工程での結晶変化によりクラックや下部電極との剥離が生じ易いといった欠点がある。また、上記ゾル・ゲル法やスパッタ法により形成したPZT膜の(001)面配向度又は(100)面配向度は、いずれの方法においても85%以下である。

20

【0013】

さらに、ゾル・ゲル法においては、一回の工程（前駆体溶液の塗布及びその後の熱処理）において形成されるPZT膜の膜厚がせいぜい100nm程度であるため、圧電素子に必要な1μm以上の膜厚を得るために、上記工程を10回以上繰り返し行う必要があり、ともすると歩留まりが低くなってしまうという問題がある。

【0014】

一方、上記特許文献3によれば、非晶質薄膜を一旦形成し、熱処理等の後処理によって結晶性薄膜に変化させて合成する方法であるゾル・ゲル法（MOD法も含む）以外の方法、つまり熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法、例えばスパッタ法、レーザーアブレーション法、CVD法により、極薄のチタン層を表面に形成したIr下地電極上へのPZT配向制御を試みたが、ゾル・ゲル法以外では配向膜は得られなかつたとしている。その理由は、ゾル・ゲル法では、下部電極側から上部電極側にかけて徐々にPZT膜の結晶化が進行するのに対し、CVD法やスパッタ法等では、PZT膜の結晶化がランダムに進行して、結晶化に規則性がないことが配向制御を困難にしているからであるとしている。

30

【0015】

また、(111)面配向Pt電極層上に、厚さ12nm以下の酸化チタン層を形成し、直接スパッタ法によりペロブスカイト型結晶構造のチタン酸鉛膜やPZT膜を形成した場合、いずれの膜も(111)面配向性を示し、(100)面又は(001)面配向膜は得られない（非特許文献2参照）。

40

【0016】

本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低成本で、圧電特性に優れていて高信頼性の圧電素子が得られるようにすることにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、この発明では、電極層を、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属で構成しておき、この電極層上に配向制御層を形成し、この配向制御層上に、圧電体層を形成するようにするとともに、この配向制御層を形成する際に、電極層における

50

配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させるようにし、この配向制御層により圧電体層を(001)面に優先配向させるようにした。

【0018】

具体的には、請求項1の発明では、基板上に設けられた第1の電極層と、該第1の電極層上に設けられた配向制御層と、該配向制御層上に設けられた圧電体層と、該圧電体層上に設けられた第2の電極層とを備えた圧電素子を対象とする。

【0019】

そして、上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しかつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

【0020】

上記の構成により、第1の電極層である貴金属膜に、チタン又は酸化チタンを添加することで、基板と第1の電極層との密着性を向上させることができて、圧電素子の製造時における膜剥離を防止することができるとともに、この第1の電極層上に配向制御層をスパッタ法等により形成すれば、第1の電極層が(111)面配向であったとしても、配向制御層が(100)面又は(001)面(立方晶系の場合は(100)面と(001)面とは同じである)に配向し易くなる。すなわち、第1の電極層の表面部には、チタン又は酸化チタンが島状に点在しており、配向制御層は、この島状に点在するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長し、これにより、チタン又は酸化チタン上において(100)面又は(001)面に配向し易くなる。また、上記チタン又は酸化チタンは、第1の電極層に含有されているため、第1の電極層の表面からは殆ど突出しておらず(突出したとしてもその突出量は2nmよりも小さくなる)、このことからも、配向制御層は、(100)面又は(001)面に配向し易くなる。一方、第1の電極層は、シリコン等の基板を用いる場合には、通常、(111)面配向になっており、このため、配向制御層において第1の電極層の表面部におけるチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域では、(100)面及び(001)面以外の面配向(例えば(111)面配向)になったりアモルファスになったりする。しかし、このような(100)面や(001)面配向になつていらない領域は、配向制御層における第1の電極層側の表面近傍部(当該表面からせいぜい20nm程度までの範囲)にしか存在しない。つまり、上記チタン又は酸化チタン上の(100)面又は(001)面配向の領域がその結晶成長に連れて広がるため、層厚方向と垂直な断面における該領域の面積が、第1の電極層側からその反対側(圧電体層側)に向かって大きくなり、これにより、(100)面や(001)面配向になつていらない領域は小さくなつて、配向制御層の厚みが20nm程度となつた段階では略全体が(100)面又は(001)面配向の領域となる。こうして形成した配向制御層上に圧電体層を形成すれば、該配向制御層により圧電体層は(001)面配向(菱面体晶系の場合には、(100)面と(001)面とは同じあるため、この菱面体晶系の(100)面配向を含む)となる。このような配向制御層を設けることにより、圧電体層には、圧電特性が良好な圧電材料を使用しつつ、配向制御層には結晶性や配向性をより向上させ得る材料を使用することができ、この結果、圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができるようになる。尚、配向制御層において(100)面や(001)面に配向していらない領域は、第1の電極層の表面近傍部だけでなく、圧電体層側の表面に存在していてもよい。このような場合であつても、配向制御層の層厚が0.01μm以上であれば、圧電体層側の表面の大部分は(100)面又は(001)面配向の領域となり、圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができる。

10

20

30

40

50

## 【0021】

したがって、安価なシリコン等の基板上に、ゾル・ゲル法以外の、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法（スパッタ法やCVD法等）であっても、配向性が良好な圧電体層が得られ、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。すなわち、この圧電素子は、その圧電体層の膜表面に対して垂直方向に電界を印加して用いられるため、特に正方晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、(001)面配向により、電界方向が<001>分極軸方向と平行になって大きな圧電特性が得られる。また、電界印加による分極の回転が起きないため、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。一方、菱面体晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、分極軸が<111>方向であるため、(100)面配向により、電界方向と分極軸方向との間に約54°の角度が生じるもの、(100)面配向性を向上させることにより、電界印加に対して分極は常に一定の角度を保つことができるため、この場合も電界印加による分極の回転が起きず、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる（例えば、無配向のPZT膜の場合には分極はいろいろな方向を向いているため、電界を印加すると、電界と平行方向に分極軸を向けようとするため、圧電特性が電圧依存性を有してばらつきが大きくなったり、経時変化が生じて信頼性に問題が生じたりする）。

## 【0022】

また、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、良好な配向性を有する圧電体層が容易に得られるので、安価なガラス基板、金属基板、セラミックス基板、Si基板等を用いることにより、製造コストを低減することができる。

## 【0023】

さらに、圧電体層の膜厚が1μm以上であっても、ゾル・ゲル法のように同じ工程を何回も繰り返す必要がなく、圧電体層をスパッタ法等により容易に形成することができ、歩留まりの低下を抑制することができる。

## 【0024】

請求項2の発明では、請求項1の発明において、配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものとする。

## 【0025】

このようなチタン酸ランタンジルコン酸鉛（PLZT；ジルコニウムの含有量が0である場合のチタン酸ランタン鉛（PLT）を含む）を配向制御層に用いれば、配向制御層が(100)面又は(001)面により一層配向し易くなり、延いては圧電体層の配向性を向上させることができる。しかも、このようにジルコニウムの含有量を20モル%以下とすると、結晶成長初期にZr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難く、また鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰とすることで、配向制御層の結晶性の低下を確実に抑制することができ、このことで耐電圧を向上させることができる。よって、圧電体層の結晶性や配向性を確実に向上させることができて、圧電素子の圧電特性をより一層向上させることができる。

## 【0026】

請求項3の発明では、請求項2の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であるものとする。

## 【0027】

また、請求項4の発明では、請求項2又は3の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であるものとする。

## 【0028】

これら請求項3又は4の発明により、配向制御層の結晶性の低下をより有効に抑えること

10

20

30

40

50

ができる。

【0029】

請求項5の発明では、請求項1～4のいずれか1つの発明において、第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であるものとする。

【0030】

このことにより、圧電素子の各膜をスパッタ法等に形成する際の温度に十分に耐えられるとともに、電極として適切な材料とすることができる。また、チタン又は酸化チタンの含有量は、30モル%を越えると配向制御層（延いては圧電体層）の結晶性及び配向性が低下するので、このように30モル%以下とするのがよい。

10

【0031】

請求項6の発明では、請求項1～5のいずれか1つの発明において、第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいものとする。

【0032】

すなわち、チタン又は酸化チタンは第1の電極層に含有したものであり、第1の電極層の上側に積極的に設けたものではないため、第1の電極層における配向制御層側の表面から突出することは殆どなく、突出したとしてもその突出量は2nmよりも小さくなる。これにより、上述の如く、配向制御層が(100)面又は(001)面に配向し易くなる。

20

【0033】

請求項7の発明では、請求項1～6のいずれか1つの発明において、圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなるものとする。

【0034】

こうすることで、圧電特性が良好な圧電材料とすることことができ、高性能の圧電素子が得られる。

【0035】

請求項8の発明では、請求項1～7のいずれか1つの発明において、基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられているものとする。

30

【0036】

このことにより、基板と第1の電極層との密着性をさらに向上させることができ、圧電素子の製造時における膜剥離を確実に防止することができる。

【0037】

請求項9の発明は、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第2の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの発明である。

40

【0038】

そして、この発明では、上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

【0039】

この発明により、基板上に、第1の電極層、配向制御層、圧電体層、第2の電極層及び振

50

動層をスパッタ法等により順次形成して、この振動層に圧力室部材を接合した後に上記基板を除去するようすれば、請求項1の発明と同様の構成の圧電素子を備えたインクジェットヘッドが得られ、その圧電素子の圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができる。よって、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れたインクジェットヘッドが得られる。

【0040】

請求項10の発明では、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第1の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドを対象とする。

10

【0041】

そして、上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しかつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

20

【0042】

このことにより、圧力室部材を基板として、その上に、振動層、第1の電極層、配向制御層、圧電体層及び第2の電極層をスパッタ法等により順次形成するようすれば、請求項9の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドが得られる。

【0043】

請求項11の発明は、固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの発明である。

30

【0044】

そして、上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しかつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

40

【0045】

この発明により、第2の電極層の駆動電極及び第1の電極層間に電圧を印加することで、基板の各振動部を振動部の幅方向に振動させ、この振動時にコリオリ力によって振動部が厚み方向に変形すると、第2の電極層の検出電極及び第1の電極層間に電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度を検出することができる。そして、このように角速度を検出する部分(振動部)が、請求項1の発明と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、従来の水晶を用いた角速度センサよりも圧電定数を40倍程度に大きくすることができ、かなり小型化することができる。また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得ら

50

れる。

【0046】

請求項12の発明では、請求項11の発明において、配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなるものとする。このことにより、請求項2の発明と同様の作用効果が得られる。

【0047】

請求項13の発明では、請求項12の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であるものとする。こうすることで、請求項3の発明と同様の作用効果が得られる。

10

【0048】

請求項14の発明では、請求項12又は13の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であるものとする。このことで、請求項4の発明と同様の作用効果を得ることができる。

【0049】

請求項15の発明では、請求項11～14のいずれか1つの発明において、第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であるものとする。このことにより、請求項5の発明と同様の作用効果を得ることができる。

20

【0050】

請求項16の発明では、請求項11～15のいずれか1つの発明において、第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいものとする。このことで、請求項6の発明と同様の作用効果を得ることができる。

【0051】

請求項17の発明では、請求項11～16のいずれか1つの発明において、圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなるものとする。このことにより、請求項7の発明と同様の作用効果が得られる。

30

【0052】

請求項18の発明では、請求項11～17のいずれか1つの発明において、基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられているものとする。こうすることで、請求項8の発明と同様の作用効果を得ることができる。

【0053】

請求項19の発明は、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程とを含む圧電素子の製造方法の発明である。

40

【0054】

そして、この発明では、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0055】

この発明により、請求項1の発明と同様の作用効果を有する圧電素子を容易に製造するこ

50

とができる。

【0056】

請求項20の発明は、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法の発明である。

【0057】

そして、この発明では、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、上記第2の電極層上に、振動層を形成する工程と、上記振動層の第2の電極層とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを含み、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0058】

のことにより、請求項9の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0059】

請求項21の発明では、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法を対象とする。

【0060】

そして、圧力室を形成するための圧力室基板上に、振動層を形成する工程と、上記振動層上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、上記圧力室基板に、圧力室を形成する工程とを含み、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0061】

のこととで、請求項10の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0062】

請求項22の発明は、固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの製造方法の発明である。

【0063】

10

20

30

40

50

そして、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に、第2の電極層を形成する工程と、上記第2の電極層をパターニングして上記駆動電極及び検出電極を形成する工程と、上記圧電体層、配向制御層及び第1の電極層をパターニングする工程と、上記基板をパターニングして上記固定部及び振動部を形成する工程とを含み、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0064】

こうすることで、請求項11の発明と同様の作用効果を有する角速度センサを容易に製造することができる。

【0065】

請求項23の発明は、インクジェット式記録装置の発明であり、この発明では、請求項9又は10記載のインクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、上記相対移動手段によりインクジェットヘッドが記録媒体に対して相対移動しているときに、該インクジェットヘッドにおいて圧力室に連通するように設けたノズル孔から該圧力室内のインクを記録媒体に吐出させて記録を行うように構成されているものとする。

【0066】

この発明により、印字性能及び耐久性が極めて良好な記録装置が容易に得られる。

【0067】

【発明の実施の形態】

(実施形態1)

図1は、本発明の実施形態に係る圧電素子を示し、同図において11は、厚みが0.3mmのΦ4インチシリコン(Si)ウエハからなる基板であり、この基板11上には、厚みが0.02μmであってチタン(Ti)からなる密着層12が形成されている。尚、上記基板11は、Siに限るものではなく、ガラス基板や、金属基板、セラミックス基板等であってもよい。

【0068】

上記密着層12上には、厚みが0.22μmであって2.1モル%のTiを添加した白金(Pt)からなる第1の電極層14が形成されている。この第1の電極層14は(111)面配向となっている。

【0069】

上記第1の電極層14上には、ランタン(La)の含有量が12モル%でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して8モル%過剰である立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型結晶構造を有するPLTからなる配向制御層15が形成されている。この配向制御層15は(100)面又は(001)面に優先配向してなり、その膜厚は0.03μmである。

【0070】

上記配向制御層15上には、厚みが3μmであって菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型結晶構造を有するPZTからなる圧電体層16が形成されている。この圧電体層16は(001)面に優先配向してなる。上記PZTの組成は、正方晶と菱面体晶との境界(モルフォトロピック相境界)付近の組成( $Zr/Ti = 53/47$ )である。尚、圧電体層16における $Zr/Ti$ 組成は、 $Zr/Ti = 53/47$ に限らず、 $Zr/Ti = 30/70 \sim 70/30$ であればよい。また、圧電体層16の構成材料は、PZTにSr、Nb、Al等の添加物を含有したもの等のように、PZTを主成分とする圧電材料であれ

10

20

30

40

50

ばよく、PMNやPZNであってもよい。さらに、膜厚は、0.5～5.0 μmの範囲であればよい。

【0071】

上記圧電体層16上には、厚みが0.2 μmであってPtからなる第2の電極層17が形成されている。尚、第2の電極層17の材料はPtに限らず、導電性材料であればよく、膜厚は0.1～0.4 μmの範囲であればよい。

【0072】

そして、この圧電素子は、上記基板11上に、密着層12、第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17をスパッタ法により順次成膜して積層したものである。尚、成膜法はスパッタ法に限らず、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法（例えばCVD法等）であればよい。また、密着層12及び第2の電極層17の成膜法は、ゾル・ゲル法等であってもよい。

10

【0073】

上記密着層12は、上記基板11と第1の電極層14との密着性を高めるためのものであって、Tiに限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら（Tiを含む）の化合物で構成してもよい。また、膜厚は0.005～1 μmの範囲であればよい。この密着層12は必ずしも必要なものではなく、基板11上に第1の電極層14を直接に形成するようにしても、第1の電極層14にTiが含有されているので、基板11と第1の電極層14との密着性はかなり良好となる。

【0074】

上記第1の電極層14は、電極としての役割を有するだけでなく、Tiを添加したことにより、上記配向制御層15を(100)面又は(001)面に優先配向させる役割をも担っており、このTiの代わりに酸化チタンを添加してもよい。このチタン又は酸化チタンの添加量は、0を越え30モル%以下であることが好ましい。また、第1の電極層14の材料は、Pt、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属であればよく、膜厚は0.05～2 μmの範囲であればよい。尚、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンは、第1の電極層14に含有したものであり、第1の電極層14の上側に積極的に設けたものではないため、上記配向制御層15側の表面から突出することは殆どなく、突出したとしてもその突出量は2 nmよりも小さい。

20

【0075】

上記配向制御層15は、上記圧電体層16の結晶性及び(001)面配向性を向上させるものであって、そのために、Laを含みかつZrを含まず、鉛の含有量が化学量論組成よりも過剰なPLTとしている。尚、圧電体層16の結晶性及び配向性を向上させる観点から、Laの含有量は0を越え25モル%以下であればよく、鉛の含有量は0を越え30モル%以下過剰であればよい。また、配向制御層15を構成する材料は、上記PLTに限らず、このPLTにジルコニウムを含有したPLZTであってもよく、これらPLTやPLZTに、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものであってもよい。上記ジルコニウムの含有量は20モル%以下であることが好ましく、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合、そのトータル添加量は0を越え10モル%以下（いずれか一方の添加量が0であってもよい）であることが好ましい。また、配向制御層15の膜厚は0.01～0.2 μmの範囲であればよい。

30

【0076】

そして、上記配向制御層15における第1の電極層14側の表面近傍部は、図2に示すように、(100)面又は(001)面配向の領域15aが、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン（第1の電極層14に酸化チタンを含有した場合には酸化チタンであるが、チタンを含有した場合でも酸化して酸化チタンになることがある）上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域15aの面積が第1の電極層14側から圧電体層16側に向かって大きくなる構造を有している。一方、第1の電極層14が(111)配向であるため、配向制御層15において第1の電極層14の表面

40

50

部におけるチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域 15b では、(100)面や(001)面には配向しておらず、ここでは、(111)面配向になっている(第1の電極層14の材料によっては(111)面以外の配向になつたりアモルファスになつたりする)。このような(100)面や(001)面配向になつてない領域 15b は、配向制御層15の第1の電極層14側の表面から最大でも20nm程度までの範囲にしか存在せず、配向制御層15の膜厚が0.02μm以上であれば、配向制御層15の圧電体層16側の表面の略全体が(100)面又は(001)面配向の領域 15a となる。

## 【0077】

上記圧電体層16は、上記配向制御層15により(001)面に優先配向されたものであり、その(001)面配向度 $\alpha$ は90%以上となっている。

10

## 【0078】

尚、配向制御層15の圧電体層16側の表面全てが上記領域 15a となっている必要はなく、膜厚がかなり小さいために、(100)面及び(001)面に配向していない領域 15b が部分的に存在していてもよい。このような場合であっても、配向制御層15の層厚が0.01μm以上であれば、圧電体層16側の表面の大部分は(100)面又は(001)面配向の領域となり、圧電体層16の(001)面配向度を90%以上にすることができる。

## 【0079】

次に、上記圧電素子の製造方法を説明する。

## 【0080】

20

すなわち、Si基板11上に、密着層12、第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17をスパッタ法により順次成膜する。

## 【0081】

上記密着層12は、Tiターゲットを用いて、基板11を400°Cに加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得られる。

## 【0082】

上記第1の電極層14は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びPtターゲットを用い、基板11を400°Cに加熱しながら1Paのアルゴンガス中において85W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。この得られた第1の電極層14における密着層12とは反対側の表面部には、チタンが島状に点在している。

30

## 【0083】

尚、上記第1の電極層14をスパッタ法により形成する際に使用するガスは、上記のようにアルゴンガスのみであってもよく、アルゴンと酸素との混合ガスであってもよい。アルゴンガスのみを用いた場合には、第1の電極層14の表面部のチタンは酸化されないが、アルゴンと酸素との混合ガスを用いた場合には、そのチタンが酸化されて酸化チタンとなる。特にアルゴンと酸素との混合ガスを用いる場合には、基板11の温度を650°C以下に設定することが望ましい。これは、基板11の温度が650°Cよりも高いと、チタンのみならず貴金属表面も僅かに酸化して、その上側に形成する配向制御層15の結晶性や配向性に悪影響を及ぼす可能性があるからである。

40

## 【0084】

上記配向制御層15は、ランタンを14モル%含有するPLTに酸化鉛(PbO)を12モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板11の温度600°Cで、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。

## 【0085】

尚、上記配向制御層15をスパッタ法により形成する際に使用するアルゴンと酸素との混合ガスにおける酸素分圧は、0%を越え10%以下であることが好ましい。これは、酸素が全く存在しない状態では、配向制御層15の結晶性が低下する一方、酸素分圧が10%を越えると、(100)面又は(001)面の配向性が低下するからである。また、真空

50

度は、0.05 Pa 以上 5 Pa 以下であることが好ましい。これは、真空度が 0.05 Pa よりも小さいと、配向制御層 15 の結晶性がばらつく一方、5 Pa を越えると、(100) 面又は(001) 面の配向性が低下するからである。

【0086】

また、上記配向制御層 15 をスパッタ法により形成する際の基板 11 の温度は、450 °C 以上 750 °C 以下であることが望ましい。これは、基板 11 の温度が 450 °C よりも小さいと、配向制御層 15 の結晶性が低下するとともに、パイロクロアが生成し易くなる一方、750 °C よりも大きいと、成膜時に、膜中に含まれる Pb が蒸発することにより不足し、結晶性が低下するからである。

【0087】

より好ましいのは、上記酸素分圧を 0.5 % 以上 10 % 以下とし、かつ真空度を 0.1 Pa 以上 2 Pa 以下とするとともに、基板 11 の温度を 500 °C 以上 650 °C 以下にすることである。

【0088】

上記のように配向制御層 15 を形成すれば、この配向制御層 15 は、第 1 の電極層 14 における配向制御層 15 側の表面部に点在するチタンを核にして結晶成長し、これにより、チタン上において(100) 面又は(001) 面に配向し易くなる。また、このチタンが、上記の如く第 1 の電極層 14 の表面からは殆ど突出していない（突出してもその突出量は 2 nm よりも小さい）ので、配向制御層 15 は、(100) 面又は(001) 面により一層配向し易くなる。一方、第 1 の電極層 14 は(111) 面配向になっているため、配向制御層 15 において第 1 の電極層 14 の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側領域では、(100) 面や(001) 面配向とはならない（ここでは、(111) 面配向になる）。この領域は上記結晶成長に連れて小さくなる一方、(100) 面又は(001) 面配向の領域は拡大する。この結果、配向制御層 15 における第 1 の電極層 14 側の表面近傍部は、上述の如く、第 1 の電極層 14 における配向制御層 15 側の表面部に位置するチタン上に存在する(100) 面又は(001) 面配向の領域 15a と、第 1 の電極層 14 の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在しあつ(100) 面や(001) 面配向となっていない領域 15b とを有することになり、この(100) 面又は(001) 面配向の領域 15a は第 1 の電極層 14 側からその反対側（圧電体層 16 側）に向かって広くなり、配向制御層 15 の圧電体層 16 側の表面では、略全体が(100) 面又は(001) 面配向の領域 15a となる。そして、ジルコニウムの含有量を 20 モル % 以下とし、ランタンの含有量が 0 を越え 25 モル % 以下とすれば、配向制御層 15 の結晶性や配向性が格段に向上する。特にジルコニウムの含有量が少ないと、結晶成長初期に Zr 酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難くなり、結晶性の低下が確実に抑制される。

【0089】

上記圧電体層 16 は、PZT ( $Zr/Ti = 53/47$ ) の焼結体ターゲットを用い、基板 11 の温度 610 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1）において、真空度 0.3 Pa、高周波電力 250 W の条件で 3 時間形成することにより得られる。

【0090】

尚、上記圧電体層 16 をスパッタ法により形成する際に使用するアルゴンと酸素との混合ガスにおける酸素分圧は、0 % を越え 30 % 以下であることが好ましい。これは、酸素が全く存在しない状態では、圧電体層 16 の結晶性が低下する一方、酸素分圧が 30 % を越えると、(001) 面配向度が低下するからである。また、真空度は、0.1 Pa 以上 1 Pa 以下であることが好ましい。これは、真空度が 0.1 Pa よりも小さいと、圧電体層 16 の結晶性及び圧電特性がばらつく一方、1 Pa を越えると、(001) 面配向度が低下するからである。

【0091】

また、上記圧電体層 16 をスパッタ法により形成する際の基板 11 の温度は、450 °C 以

10

20

30

40

50

上 750℃ 以下であることが望ましい。これは、基板 11 の温度が 450℃ よりも小さないと、圧電体層 16 の結晶性が低下するとともに、パイロクロアが生成し易くなる一方、750℃ よりも大きいと、成膜時に、膜中に含まれる Pb が蒸発することにより不足し、結晶性が低下するからである。

【0092】

より好ましいのは、上記酸素分圧を 1% 以上 10% 以下とし、かつ真空度を 0.15Pa 以上 0.8Pa 以下とするとともに、基板 11 の温度を 525℃ 以上 625℃ 以下とすることである。

【0093】

上記のように圧電体層 16 を形成すれば、この圧電体層 16 は、上記配向制御層 15 の圧電体層 16 側の表面が (100) 面又は (001) 面配向となっていることで、(001) 面配向となり (ここでは、 $Zr/Ti = 53/47$  であることから菱面体晶系となり、この菱面体晶系の場合には、(100) 面と (001) 面とは同じあるため、この菱面体晶系の (100) 面配向を含む)、その (001) 面配向度 (菱面体晶系の (100) 面配向度) が 90% 以上となる。また、配向制御層 15 の結晶性が良好であるため、この圧電体層 16 の結晶性も良好となる。

10

【0094】

上記第 2 の電極層 17 は、Pt ターゲットを用いて、室温において 1Pa のアルゴンガス中 200W の高周波電力で 10 分間形成することにより得られる。

【0095】

したがって、本実施形態の圧電素子では、高価な MgO 単結晶基板を用いなくても、安価なシリコンの基板 11 上にスパッタ法により成膜することで、結晶性及び配向性が良好な圧電体層 16 が得られ、製造コストを低減しつつ、圧電素子の圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。また、Zr 酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難いので、圧電素子の耐電圧を向上させることができる。

20

【0096】

次に、具体的に実施した実施例について説明する。尚、以下の各実施例 1 ~ 5 においては、基板上に、密着層、第 1 の電極層、配向制御層、圧電体層及び第 2 の電極層を順に形成した構成は、上記実施形態と同じである（但し、実施例 5 では、密着層を形成していない）。

30

【0097】

（実施例 1）

この実施例 1 のものは、各膜の材料、膜厚、製造方法等が上記実施形態で説明したものと同じものとした。この実施例 1 の圧電素子の各膜には、クラックや膜剥離は見られなかった。

【0098】

そして、第 2 の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べた。すなわち、X 線回折法による解析から、圧電体層は (100) 面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100) 面配向度は  $\alpha = 97\%$  であった。また、PZT 膜の組成は、X 線マイクロアナライザーによる組成分析を行った結果、ターゲット組成と同じで  $Zr/Ti$  比は  $53/47$  であった。

40

【0099】

続いて、配向制御層を形成する前の第 1 の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べた。すなわち、X 線回折法により解析を行った結果、Pt 膜は (111) 面配向を示していた。また、X 線光電子分光 (XPS) で表面から 5nm の深さでの組成分析を行った結果、Ti 量は 2.1 モル% であった。

【0100】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べた。この配向制御層の PLT 膜は (100) 面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第 1 の電極層側には (111) 面配向になった部分が見られた。この (111)

50

面配向になった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、X線マイクロアナライザーによる組成分析を行った結果、ランタンが12モル%含有され、Pbが8モル%過剰に含まれていた。

【0101】

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.2μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d31の測定を行った（圧電定数d31の測定方法については、例えば特開2001-21052号公報参照）。この100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-127pC/Nであり、ばらつきはσ=4.2%であった。

【0102】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.2μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定した。尚、耐電圧値は、電圧印加による電流値が1μAとなる値とした。この結果、耐電圧値の平均は118Vであり、ばらつきはσ=4.2%であった。

【0103】

（実施例2）

この実施例2では、基板を、0.25mm厚のΦ4インチステンレス鋼（SUS304）とし、密着層には、膜厚0.01μmのタンタル（Ta）膜を、第1の電極層には、膜厚が0.25μmであって酸化チタンを8モル%含有するPt膜を、配向制御層には、膜厚が0.03μmであって17モル%のランタンを含有しかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して6モル%過剰であるPLT膜（3モル%のマグネシウムを添加したもの）を、圧電体層には、膜厚が2.7μmであるPZT膜（Zr/Ti=40/60）を、第2の電極層には、膜厚が0.1μmのPt膜をそれぞれ用いた。

【0104】

上記密着層は、Taターゲットを用いて、基板を500℃に加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得た。

【0105】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びPtターゲットを用い、基板を400℃に加熱しながら1Paのアルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=15:1）において120W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得た。

【0106】

上記配向制御層は、20モル%のランタンを含有するPLTに、3モル%のマグネシウムを添加しかつ酸化鉛（PbO）を10モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度600℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1）において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で15分間形成することにより得た。

【0107】

上記圧電体層は、PZT（Zr/Ti=40/60）の焼結体ターゲットを用い、基板温度600℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1）において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得た。

【0108】

上記第2の電極層は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で形成することにより得た。

【0109】

この実施例2の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

【0110】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を、上記実施例1と

10

20

30

40

50

同様の方法で調べたところ、圧電体層は(001)面配向正方晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(001)面配向度は $\alpha = 96\%$ であった。また、P Z T膜の組成は、ターゲット組成と同じで $Zr/Ti$ 比は40/60であった。

【0111】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、Pt膜は(111)面配向を示していた。また、酸化チタン量は8モル%であった。

【0112】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT膜は(001)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側には(111)面配向になった部分が見られた。この(111)面配向になった部分は、第1の電極層の表面部における酸化チタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、マグネシウムが3モル%、ランタンが17モル%含有され、Pbが6モル%過剰に含まれていた。

10

【0113】

次に、上記実施例1と同様に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.1μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d31の測定を行ったところ、100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-129pC/Nであり、ばらつきは $\sigma = 2.9\%$ であった。

20

【0114】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.1μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は118Vであり、ばらつきは $\sigma = 4.8\%$ であった。

【0115】

(実施例3)

この実施例3では、基板を、0.5mm厚のバリウム硼珪酸ガラス(100mm角サイズ)とし、密着層には、膜厚0.005μmのニッケル(Ni)膜を、第1の電極層には、膜厚が0.15μmであってチタンを18モル%含有するイリジウム(Ir)膜を、配向制御層には、膜厚が0.02μmであって8モル%のランタンを含有しあつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して16モル%過剰であるPLT膜(1モル%のマンガンを添加したもの)を、圧電体層には、膜厚が2.6μmであるP Z T膜( $Zr/Ti = 60/40$ )を、第2の電極層には、膜厚が0.01μmのPt膜をそれぞれ用いた。

30

【0116】

上記密着層は、Niターゲットを用いて、基板を300℃に加熱しながら200Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得た。

【0117】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びIrターゲットを用い、基板を600℃に加熱しながら1Paのアルゴンガス中において160W及び200Wの高周波電力で10分間形成することにより得た。

40

【0118】

上記配向制御層は、12モル%のランタンを含有するPLTに、2モル%のマンガンを添加しあつ酸化鉛(PbO)を22モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で15分間形成することにより得た。

【0119】

上記圧電体層は、P Z T( $Zr/Ti = 60/40$ )の焼結体ターゲットを用い、基板温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力260Wの条件で3時間形成することにより得た

50

。

## 【0120】

上記第2の電極層は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で形成することにより得た。

## 【0121】

この実施例3の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

## 【0122】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度は $\alpha = 95\%$ であった。また、PZT膜の組成は、ターゲット組成と同じで $Zr/Ti$ 比は60/40であった。 10

## 【0123】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、Ir膜は(111)面配向を示していた。また、Ti量は18モル%であった。

## 【0124】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT膜は(100)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側にはアモルファスになった部分が見られた。このアモルファスになった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、マンガンが1モル%、ランタンが8モル%含有され、Pbが16モル%過剰に含まれていた。 20

## 【0125】

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.01μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d31の測定を行ったところ、100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-122pC/Nであり、ばらつきは $\sigma = 3.6\%$ であった。

## 【0126】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.01μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は115Vであり、ばらつきは $\sigma = 5.2\%$ であった。 30

## 【0127】

## (実施例4)

この実施例4では、基板を、0.5mm厚のΦ4インチシリコンウエハとし、密着層には、膜厚0.01μmのチタン膜を、第1の電極層には、膜厚が0.25μmであって酸化チタンを5モル%含有するIr膜を、配向制御層には、膜厚が0.05μmであって10モル%のランタンを含有しかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して10モル%過剰であるPLT膜を、圧電体層には、膜厚が3.2μmであるPZT膜( $Zr/Ti = 52/48$ )を、第2の電極層には、膜厚が0.01μmのPt膜をそれぞれ用いた。

## 【0128】

上記密着層は、Tiターゲットを用いて、基板を500℃に加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得た。

## 【0129】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びIrターゲットを用い、基板を400℃に加熱しながら1Paのアルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比 $Ar:O_2 = 10:1$ )において90W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得た。

## 【0130】

上記配向制御層は、10モル%のランタンを含有するPLTに酸化鉛(PbO)を14モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度600℃で、アルゴンと酸素 40

との混合雰囲気中（ガス体積比  $A_r : O_2 = 15 : 1$ ）において、真空度  $0.84 \text{ Pa}$ 、高周波電力  $300 \text{ W}$  の条件で  $20$  分間形成することにより得た。

【0131】

上記圧電体層は、 $PZT$  ( $Zr/Ti = 52/48$ ) の焼結体ターゲットを用い、基板温度  $620^\circ\text{C}$  で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比  $A_r : O_2 = 19 : 1$ ）において、真空度  $0.4 \text{ Pa}$ 、高周波電力  $270 \text{ W}$  の条件で  $3$  時間形成することにより得た。

【0132】

上記第2の電極層は、 $Pt$  ターゲットを用いて、室温において  $1 \text{ Pa}$  のアルゴンガス中  $200 \text{ W}$  の高周波電力で形成することにより得た。

10

【0133】

この実施例4の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

【0134】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は  $(100)$  面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、 $(100)$  面配向度は  $\alpha = 99\%$  であった。また、 $PZT$  膜の組成は、ターゲット組成と同じで  $Zr/Ti$  比は  $52/48$  であった。

【0135】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、 $Ir$  膜は  $(111)$  面配向を示していた。また、酸化チタン量は  $5 \text{ モル\%}$  であった。

20

【0136】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、 $PLT$  膜は  $(100)$  面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側にはアモルファスになった部分が見られた。このアモルファスになった部分は、第1の電極層の表面部における酸化チタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、ランタンが  $10 \text{ モル\%}$  含有され、 $Pb$  が  $10 \text{ モル\%}$  過剰に含まれていた。

【0137】

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより  $15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  に切り出したカンチレバーを  $100$  個作製し、 $0.01 \mu\text{m}$  厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数  $d_{31}$  の測定を行ったところ、 $100$  個のカンチレバーの圧電定数の平均値は  $-141 \text{ pC/N}$  であり、ばらつきは  $\sigma = 2.4\%$  であった。

30

【0138】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、 $1 \text{ mm}$  角で  $0.01 \mu\text{m}$  厚の  $Pt$  膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて  $10 \text{ mm}$  間隔で  $65$  個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は  $122 \text{ V}$  であり、ばらつきは  $\sigma = 4.1\%$  であった。

【0139】

（実施例5）

この実施例5では、基板を、 $0.3 \text{ mm}$  厚の  $\phi 4$  インチシリコンウエハとし、密着層をなくして、基板に第1の電極層を直接形成するとともに、この第1の電極層には、膜厚が  $0.22 \mu\text{m}$  であってチタンを  $2.1 \text{ モル\%}$  含有する  $Pt$  膜を、配向制御層には、膜厚が  $0.03 \mu\text{m}$  であって  $12 \text{ モル\%}$  のランタンと  $15 \text{ モル\%}$  のジルコニウムとを含有しつつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して  $18 \text{ モル\%}$  過剰である  $PLZT$  膜（ $3 \text{ モル\%}$  のマグネシウムを添加したもの）を、圧電体層には、膜厚が  $3 \mu\text{m}$  である  $PZT$  膜 ( $Zr/Ti = 53/47$ ) を、第2の電極層には、膜厚が  $0.2 \mu\text{m}$  の  $Pt$  膜をそれぞれ用いた。

40

【0140】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、 $Ti$  ターゲット及び  $Pt$  ターゲットを用い、基板を  $400^\circ\text{C}$  に加熱しながら  $1 \text{ Pa}$  のアルゴンガス中において  $85 \text{ W}$  及び  $20 \text{ W}$  の高周波電力で  $12$  分間形成することにより得た。

【0141】

50

上記配向制御層は、14モル%のランタンと15モル%のジルコニウムとを含有するPLZTに、3モル%のマグネシウムを添加しあつ酸化鉛(PbO)を24モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度600°Cで、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得た。

## 【0142】

上記圧電体層は、PZT(Zr/Ti=53/47)の焼結体ターゲットを用い、基板温度610°Cで、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得た。

10

## 【0143】

上記第2の電極層は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で形成することにより得た。

## 【0144】

この実施例5の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

## 【0145】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度は $\alpha=98\%$ であった。また、PZT膜の組成は、ターゲット組成と同じでZr/Ti比は53/47であった。

20

## 【0146】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、Pt膜は(111)面配向を示していた。また、チタン量は2.1モル%であった。

## 【0147】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT膜は(100)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側には(111)面配向になった部分が見られた。この(111)面配向になった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、マグネシウムが3モル%、ランタンが12モル%含有され、Pbが18モル%過剰に含まれていた。

30

## 【0148】

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.2μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d<sub>31</sub>の測定を行ったところ、100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-130pC/Nであり、ばらつきは $\sigma=4.12\%$ であった。

## 【0149】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.2μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は120Vであり、ばらつきは $\sigma=4.0\%$ であった。

40

## 【0150】

## (比較例)

この比較例のものは、上記実施例1のものに対して配向制御層を設けない点のみが異なるものであり、基板上に、密着層、第1の電極層、圧電体層及び第2の電極層を順に形成した構成である。

## 【0151】

この比較例の圧電素子における圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度は $\alpha=31\%$ であった。

## 【0152】

また、上記実施例1と同様にして圧電定数d<sub>31</sub>の測定を行ったところ、圧電定数の平均

50

値は $-72\text{ pC/N}$ であり、ばらつきは $\sigma = 11.5\%$ であった。

【0153】

さらに、上記実施例1と同様にして耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は $65\text{ V}$ であり、ばらつきは $\sigma = 14.5\%$ であった。

【0154】

したがって、上記実施例1のような配向制御層を設けるだけで、圧電体層の結晶性や配向性を向上させることができ、圧電素子の圧電特性や耐電圧を向上できることが判る。

【0155】

(実施例6)

この実施例6のものは、上記実施例1とは配向制御層の材料のみが異なる（配向制御層のスペック条件も実施例1と同じ）。すなわち、この配向制御層は、Laを含有していないチタン酸鉛（PT）からなり、その鉛の含有量は化学量論組成と比較して過剰とはしていない。

10

【0156】

この実施例6の圧電素子における圧電体層は（100）面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、（100）面配向度は $\alpha = 41\%$ であった。また、圧電定数の平均値は $-82\text{ pC/N}$ であり、ばらつきは $\sigma = 9.2\%$ であった。さらに、耐電圧値の平均は $82\text{ V}$ であり、ばらつきは $\sigma = 12.1\%$ であった。

【0157】

したがって、このような配向制御層であっても、上記比較例のものに比べると、圧電体層の配向性は向上し、圧電定数や耐電圧を向上できることが判る。

20

【0158】

また、上記実施例1と比較して判るように、配向制御層にランタンを含有し、Pb過剰とすれば、圧電体層の配向性を格段に向上させ得ることが判る。

【0159】

(実施形態2)

図3は、本発明の実施形態に係るインクジェットヘッドの全体構成を示し、図4はその要部の構成を示す。図3及び図4において、Aは、圧力室部材であって、この圧力室部材Aには、その厚み方向（上下方向）に貫通する圧力室開口部101が形成されている。Bは、上記圧力室開口部101の上端開口を覆うように配置されたアクチュエータ部であり、Cは、圧力室開口部101の下端開口を覆うように配置されたインク流路部材である。上記圧力室部材Aの圧力室開口部101は、その上下にそれぞれ位置する上記アクチュエータ部B及びインク流路部材Cにより閉塞されることで圧力室102とされている。

30

【0160】

上記アクチュエータ部Bは、上記各圧力室102の略真上に位置する第1の電極層103（個別電極）を有し、これら圧力室102及び第1の電極層103は、図3から判るように、千鳥状に多数配列されている。

【0161】

上記インク流路部材Cは、インク供給方向に並ぶ圧力室102間で共用する共通液室105と、この共通液室105のインクを上記圧力室102に供給するための供給口106と、圧力室102内のインクを吐出させるためのインク流路107とを有している。

40

【0162】

Dは、ノズル板であって、このノズル板Dには、上記インク流路107に連通するノズル孔108が形成されている。また、EはICチップであって、このICチップから上記各個別電極103に対してボンディングワイヤBWを介して電圧をそれぞれ供給するようになっている。

【0163】

次に、上記アクチュエータ部Bの構成を図5に基づいて説明する。この図5は、図3に示したインク供給方向とは直交する方向の断面図である。同図では、上記直交方向に並ぶ4個の圧力室102を持つ圧力室部材Aが参照的に描かれている。このアクチュエータ部B

50

は、上記の如く各圧力室 102 の略真上にそれぞれ位置する第 1 の電極層 103 と、この各第 1 の電極層 103 上（同図では下側）に設けられた配向制御層 104 と、この配向制御層 104 上（同下側）に設けられた圧電体層 110 と、この圧電体層 110 上（同下側）に設けられ、全圧電体層 110 に共通となる第 2 の電極層 112（共通電極）と、この第 2 の電極層 112 上（同下側）に設けられ、上記圧電体層 110 の圧電効果により層厚方向に変位し振動する振動層 111 と、この振動層 111 上（同下側）に設けられ、各圧力室 102 の相互を区画する区画壁 102a の上方に位置する中間層 113（縦壁）とを有しており、上記第 1 の電極層 103、配向制御層 104、圧電体層 110 及び第 2 の電極層 112 は、これらが順に積層されてなる圧電素子を構成することになる。また、振動層 111 は、この圧電素子の第 2 の電極層 112 側の面に設けられていることになる。

10

## 【0164】

尚、図 5 中、114 は圧力室部材 A とアクチュエータ部 B とを接着する接着剤であり、上記各中間層 113 は、この接着剤 114 を用いた接着時に、その一部の接着剤 114 が区画壁 102a の外方にはみ出した場合でも、この接着剤 114 が振動層 111 に付着しないで振動層 111 が所期通りの変位及び振動を起こすように、圧力室 102 の上面と振動層 111 の下面との距離を拡げる役割を有している。このようにアクチュエータ部 B の振動層 111 における第 2 の電極層 112 とは反対側面に中間層 113 を介して圧力室部材 A を接合するのが好ましいが、振動層 111 における第 2 の電極層 112 とは反対側面に直接圧力室部材 A を接合するようにしてもよい。

20

## 【0165】

上記第 1 の電極層 103、配向制御層 104、圧電体層 110 及び第 2 の電極層 112 の各構成材料は、上記実施形態 1 で説明した第 1 の電極層 14、配向制御層 15、圧電体層 16 及び第 2 の電極層 17 とそれぞれ同様である（構成元素の含有量が異なるものもある）。また、配向制御層 104 及び圧電体層 110 の構造も、配向制御層 15 及び圧電体層 16 とそれぞれ同様であり、配向制御層 104 における第 1 の電極層 103 側の表面近傍部は、（100）面又は（001）面配向の領域が第 1 の電極層 103 における配向制御層 104 側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第 1 の電極層 103 側から圧電体層 110 側に向かって大きくなる構造を有している。

30

## 【0166】

次に、図 3 の I C チップ E を除くインクジェットヘッド、つまり図 4 に示す上記圧力室部材 A、アクチュエータ部 B、インク流路部材 C 及びノズル板 D よりなるインクジェットヘッドの製造方法を図 6～図 10 に基いて説明する。

## 【0167】

図 6 (a) に示すように、基板 120 上に、順次、密着層 121、第 1 の電極層 103、配向制御層 104、圧電体層 110、第 2 の電極層 112、振動層 111、上記中間層 113 をスパッタ法により成膜して、積層する。尚、上記密着層 121 は、上記実施形態 1 で説明した密着層 12 と同様であって、基板 120 と第 1 の電極層 103 との密着性を高めるために基板 120 と第 1 の電極層 103 との間に形成する（必ずしも密着層 121 を形成する必要はない）。この密着層 121 は、後述の如く、基板 120 と同様に除去する。また、振動層 111 の材料には Cr を、中間層 113 には Ti をそれぞれ使用する。

40

## 【0168】

上記基板 120 には、18mm 角に切断した Si 基板を用いる。この基板 120 は、Si に限るものではなく、ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい。また、基板サイズも 18mm 角に限るものではなく、Si 基板であれば、Φ 2～10 インチのウエハであってもよい。

## 【0169】

上記密着層 121 は、Ti ターゲットを用いて、基板 120 を 400℃ に加熱しながら 100W の高周波電力を印加し、1Pa のアルゴンガス中で、1 分間形成することにより得られる。この密着層 121 の膜厚は 0.02μm となる。尚、密着層 121 の材料は、Ti

50

$T_i$  に限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら ( $T_i$  を含む) の化合物であってもよい。また、膜厚は 0.005 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  の範囲であればよい。

【0170】

上記第1の電極層 103 は、多元スパッタ装置を使用して、 $T_i$  ターゲット及び Pt ターゲットを用い、基板 120 を 600 °C に加熱しながら 1 Pa のアルゴンガス中において 85 W 及び 200 W の高周波電力で 12 分間形成することにより得られる。この第1の電極層 103 の膜厚は 0.2  $\mu\text{m}$  となり、(111) 面に配向する。また、 $T_i$  の含有量は 2.5 モル % である。この第1の電極層 103 も、上記実施形態 1 における第1の電極層 14 と同様に、Pt、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも 1 種の貴金属に、チタン又は酸化チタンを添加したもの（添加量は 0 を越え 30 モル % 以下であることが好ましい）であればよく、膜厚は 0.05 ~ 2  $\mu\text{m}$  の範囲であればよい。

【0171】

上記配向制御層 104 は、ランタンを 10 モル % 含有する PLT に酸化鉛 (PbO) を 15 モル % 過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板 120 の温度 600 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1）において、真密度 0.8 Pa、高周波電力 300 W の条件で 12 分間形成することにより得られる。この得られたチタン酸ランタン鉛膜は、ランタンを 10 モル % 含みかつ鉛を化学組成量論組成よりも 10 % 過剰に含むペロブスカイト型結晶構造であって、第1の電極層 103 における配向制御層 104 側の表面部に位置するチタン上において (100) 面又は (001) 面に配向しており、この (100) 面又は (001) 面配向の領域は第1の電極層 103 側からその反対側（圧電体層 110 側）に向かって拡大する。一方、配向制御層 104 において第1の電極層 103 の表面部のチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域は、(100) 面や (001) 面配向とはならないが、この領域は圧電体層 110 側に向かって小さくなる。そして、ここでは、配向制御層 104 の膜厚が 0.02  $\mu\text{m}$  となるため、圧電体層 110 側の表面は略全体が (100) 面又は (001) 面に配向した領域となる。

【0172】

尚、上記実施形態 1 における配向制御層 15 と同様に、上記配向制御層 104 の La の含有量は 0 を越え 25 モル % 以下であればよく、鉛の含有量は 0 を越え 30 モル % 以下過剰であればよい。また、配向制御層 104 を構成する材料も、PLT にジルコニウムを含有した PLZT（ジルコニウムの含有量は 20 モル % 以下であることが好ましい）であってもよく、PLT や PLZT に、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したもの（マグネシウム及びマンガンの添加量は 0 を越え 10 モル % 以下であることが好ましい）であってもよい。また、配向制御層 104 の膜厚は 0.01 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  の範囲であればよい。

【0173】

上記圧電体層 110 は、PZT ( $Zr/Ti = 52/48$ ) の焼結体ターゲットを用い、基板 120 の温度 580 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 15 : 1）において、真密度 0.3 Pa、高周波電力 250 W の条件で 3 時間形成することにより得られる。この得られた PZT 膜は、菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造で (100) 面配向となる。また、圧電体層 110 の膜厚は 3.1  $\mu\text{m}$  となる。尚、この圧電体層 110 の  $Zr/Ti$  組成は、 $Zr/Ti = 30/70 \sim 70/30$  であればよく、膜厚は、1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲であればよい。また、圧電体層 110 の構成材料は、PZT に Sr、Nb、Al 等の添加物を含有したもの等のように、PZT を主成分とする圧電材料であればよく、PMN や PZN であってもよい。

【0174】

上記第2の電極層 112 は、Pt ターゲットを用いて、室温において 1 Pa のアルゴンガス中 200 W の高周波電力で 10 分間形成することにより得られる。この第2の電極層 112 の膜厚は 0.2  $\mu\text{m}$  となる。尚、第2の電極層 112 の材料は Pt に限らず、導電性材料であればよく、膜厚は 0.1 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の範囲であればよい。

10

20

30

40

50

## 【0175】

上記振動層111は、Crターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で6時間形成することにより得られる。この振動層111の膜厚は3μmとなる。この振動層111の材料は、Crに限らず、ニッケル、アルミニウム、タンタル、タングステン、シリコン又はこれらの酸化物若しくは窒化物（例えば二酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化シリコン）等であってもよい。また、振動層111の膜厚は2～5μmであればよい。

## 【0176】

上記中間層113は、Tiターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で5時間形成することにより得られる。この中間層113の膜厚は5μmとなる。この中間層113の材料は、Tiに限らず、Cr等の導電性金属であればよい。また、中間層113の膜厚は3～10μmであればよい。

10

## 【0177】

一方、図6(b)に示すように、圧力室部材Aを形成する。この圧力室部材Aは、上記Si基板120よりも大きいサイズ、例えば4インチウエハーのシリコン基板130(図11参照)を使用して形成される。具体的には、先ず、シリコン基板130(圧力室部材用)に対して複数の圧力室用開口部101をパターンニングする。このパターンニングは、同図(b)から判るように、4つの圧力室用開口部101を1組として、各組を区画する区画壁102bは、各組内の圧力室用開口部101を区画する区画壁102aの幅の約2倍の幅の厚幅に設定される。その後、上記パターンニングされたシリコン基板130をケミカルエッティング又はドライエッティング等で加工して、各組で4個の圧力室用開口部101を形成し、圧力室部材Aを得る。

20

## 【0178】

その後は、上記成膜後のシリコン基板120(成膜用)と前記圧力室部材Aとを接着剤を用いて接着する。この接着剤の形成は電着による。すなわち、先ず、同図(c)に示すように、圧力室部材A側の接着面として、圧力室の区画壁102a、102bの上面に接着剤114を電着により付着させる。具体的には、図示しないが、上記区画壁102a、102bの上面に、下地電極膜として、光が透過する程度に薄い数百ÅのNi薄膜をスパッタ法により形成し、その後、上記Ni薄膜上に、パターンングされた接着樹脂剤114を形成する。この際、電着液としては、アクリル樹脂系水分散液に0～50重量部の純水を加え、良く攪拌混合した溶液を使用する。Ni薄膜の膜厚を光が透過するほど薄く設定するのは、シリコン基板130(圧力室部材用)に接着樹脂が完全に付着したことを容易に視認できるようにするためである。電着条件は、実験によると、液温約25℃、直流電圧30V、通電時間60秒が好適であり、この条件下で約3～10μmのアクリル樹脂を、シリコン基板130(圧力室部材用)のNi薄膜上に電着樹脂形成する。

30

## 【0179】

そして、図7(a)に示すように、上記積層されたSi基板120(成膜用)と圧力室部材Aとを、上記電着された接着剤114を用いて接着する。この接着は、基板120(成膜用)に成膜された中間層113を基板側接着面として行う。また、Si基板120(成膜用)は18mmのサイズであり、圧力室部材Aを形成するSi基板130は4インチサイズと大きいため、図11に示すように、複数(同図では14個)のSi基板120(成膜用)を1個の圧力室部材A(Si基板130)に貼り付ける。この貼り付けは、図7(a)に示すように、各Si基板120(成膜用)の中心が圧力室部材Aの厚幅の区画壁102bの中心に位置するように位置付けられた状態で行われる。この貼り付け後、圧力室部材AをSi基板120(成膜用)側に押圧、密着させて、両者の接着を液密性高くする。さらに、上記接着したSi基板120(成膜用)及び圧力室部材Aを加熱炉において徐々に昇温して、上記接着剤114を完全に硬化させる。続いて、プラズマ処理を行って、上記接着剤114のうち、はみ出した断片を除去する。

40

## 【0180】

尚、図7(a)では、成膜後のSi基板120(成膜用)と圧力室部材Aとを接着したが

50

、圧力室用開口部 101 を形成しない段階の Si 基板 130 (圧力室部材用) を上記成膜後の Si 基板 120 (成膜用) と接着してもよい。

【0181】

その後は、図 7 (b) に示すように、圧力室部材 A の各区画壁 102a、102b をマスクとして中間層 113 をエッティングして所定形状に仕上げる (上記各区画壁 102a、102b に連続する形状 (縦壁) とする)。次いで、図 8 (a) に示すように、Si 基板 120 (成膜用) 及び密着層 121 をエッティングにより除去する。

【0182】

続いて、図 8 (b) に示すように、上記圧力室部材 A 上に位置する第 1 の電極層 103 について、フォトリソグラフィー技術を用いてエッティングして、各圧力室 102 毎に個別化する。そして、図 9 (a) に示すように、フォトリソグラフィー技術を用いて配向制御層 104 と圧電体層 110 とをエッティングして第 1 の電極層 103 と同様の形状に個別化する。これらエッティング後の第 1 の電極層 103、配向制御層 104 及び圧電体層 110 は、圧力室 102 の各々の上方に位置し、かつ第 1 の電極層 103、配向制御層 104 及び圧電体層 110 の幅方向の中心が、対応する圧力室 102 の幅方向の中心に対し高精度に一致するように形成される。このように第 1 の電極層 103、配向制御層 104 及び圧電体層 110 を各圧力室 102 毎に個別化した後、図 9 (b) に示すように、シリコン基板 130 (圧力室部材用) を各厚幅の区画壁 102b の部分で切断して、4 つの圧力室 102 を持つ圧力室部材 A とその上面に固着されたアクチュエータ部 B とが 4 組完成する。

【0183】

続いて、図 10 (a) に示すように、インク流路部材 C に共通液室 105、供給口 106 及びインク流路 107 を形成するとともに、ノズル板 D にノズル孔 108 を形成する。次いで、同図 (b) に示すように、上記インク流路部材 C とノズル板 D とを接着剤 109 を用いて接着する。

【0184】

その後、同図 (c) に示すように、圧力室部材 A の下端面又はインク流路部材 C の上端面に接着剤 (図示せず) を転写し、圧力室部材 A とインク流路部材 C とのアライメント調整を行って、この両者を上記接着剤により接着する。以上により、同図 (d) に示すように、圧力室部材 A、アクチュエータ部 B、インク流路部材 C 及びノズル板 D を持つインクジェットヘッドが完成する。

【0185】

上記のようにして得られたインクジェットヘッドの第 1 及び第 2 電極層 103、112 間に所定電圧を印加すると、圧電体層 110 の圧電効果により振動層 111 における各圧力室 102 に対応する部分が層厚方向に変位して、圧力室 102 内のインクが該圧力室 102 に連通するノズル孔 108 から吐出されることになる。そして、上記電圧印加時の振動層 111 における各圧力室 102 に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは  $\sigma = 1.8\%$  であった。また、周波数が 20 kHz の 20 V 交流電圧を 10 日間印加し続けたが、インクの吐出不良は全くなく、吐出性能の低下は見られなかった。

【0186】

一方、上記本発明のインクジェットヘッドに対して配向制御層 104 を設けない点のみが異なるインクジェットヘッドを作製し、このインクジェットヘッドの第 1 及び第 2 電極層 103、112 間に所定電圧を印加して、振動層 111 における各圧力室 102 に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは  $\sigma = 7.2\%$  であった。また、周波数が 20 kHz の 20 V 交流電圧を 10 日間印加し続けたところ、全圧力室 102 のうちの約 30% の圧力室 102 に対応する部分でインク吐出不良が発生した。これは、インクの詰まり等ではないことから、アクチュエータ部 B (圧電素子) の耐久性が低いと考えられる。

【0187】

したがって、本実施形態のインクジェットヘッドは、インク吐出性能のばらつきが少なく

10

20

30

40

50

て耐久性に優れていることが判る。

【0188】

(実施形態3)

図12は、本発明の実施形態に係る他のインクジェットヘッドの主要部を示し、上記実施形態2のインクジェットヘッドのように基板を成膜用と圧力室部材用とに別個に用いないで、成膜用と圧力室部材用とを兼用するようにしたものである。

【0189】

具体的には、圧力室402がエッチング加工により形成された圧力室基板401(圧力室部材)上に、振動層403、密着層404、第1の電極層406(共通電極)、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409(個別電極)が順に積層されている。  
10 上記第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409は、これらが順に積層されてなる圧電素子を構成することになる。また、振動層403は、この圧電素子の第1の電極層406側の面に密着層404を介して設けられていることになる。この密着層404は、振動層403と第1の電極層406との密着性を高めるものであり、上記実施形態2における密着層121と同様になくてもよい。上記密着層404、第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409の各構成材料は、上記実施形態2で説明した密着層121、第1の電極層103、配向制御層104、圧電体層110及び第2の電極層112とそれぞれ同様である。また、配向制御層407及び圧電体層408の構造も、配向制御層104及び圧電体層110とそれぞれ同様であり、配向制御層407における第1の電極層406側の表面近傍部は、(100)  
20 面又は(001)面配向の領域が第1の電極層406における配向制御層407側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層406側から圧電体層408側に向かって大きくなる構造を有している。

【0190】

上記圧力室基板401は、Φ4インチで厚さ200μmのSi基板を用いる。この実施形態でも、Siに限るものではなく、ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい。

【0191】

上記振動層403は、この実施形態では、膜厚が2.8μmであって二酸化シリコンからなる。尚、この振動層403の材料は、二酸化シリコンに限らず、上記実施形態2で説明した材料(ニッケルやクロム等の単体又はその酸化物若しくは窒化物)であってもよい。また、振動層111の膜厚は0.5~10μmであればよい。  
30

【0192】

次に、上記インクジェットヘッドの製造方法について図13を参照しながら説明する。

【0193】

すなわち、先ず、図13(a)に示すように、圧力室402が形成されていない圧力室基板401に、振動層403、密着層404、第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409をスパッタ法により順次形成する。

【0194】

上記振動層403は、二酸化シリコン焼結体のターゲットを用いて、圧力室基板401の加熱は行わないで室温において、300Wの高周波電力を印加して、0.4Paのアルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=5:25)で、8時間形成することにより得られる。尚、この振動層403の成膜法としては、スパッタ法に限らず、熱CVD法、プラズマCVD法、ゾル・ゲル法等であってもよく、圧力室基板401の熱酸化処理で形成する方法であってもよい。  
40

【0195】

上記密着層404は、Tiターゲットを用いて、圧力室基板401を400℃に加熱しながら、100Wの高周波電力を印加して、1Paのアルゴンガス中で、1分間加熱することにより得られる。この密着層404の膜厚は0.03μmとなる。尚、密着層404の材料は、Tiに限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら(50

$T_i$  を含む) の化合物であってもよい。また、膜厚は 0.005~0.1  $\mu m$  の範囲であればよい。

【0196】

上記第1の電極層406は、多元スパッタ装置を使用して、 $T_i$  ターゲット及び $Pt$  ターゲットを用い、圧力室基板401を 600°C に加熱しながら 1 Pa のアルゴンガス中において 85 W 及び 200 W の高周波電力で 12 分間形成することにより得られる。この第1の電極層406の膜厚は 0.2  $\mu m$  となり、(111)面に配向する。また、 $T_i$  の含有量は 2.5 モル% である。この第1の電極層406も、上記実施形態1における第1の電極層14と同様に、 $Pt$ 、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも 1 種の貴金属に、チタン又は酸化チタンを添加したもの（添加量は 0 を越え 30 モル% 以下であることが好ましい）であればよく、膜厚は 0.05~2  $\mu m$  の範囲であればよい。

10

【0197】

上記配向制御層407は、ランタンを 10 モル% 含有する PLT に酸化鉛 (PbO) を 15 モル% 過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、圧力室基板401の温度 620°C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1）において、真空度 0.8 Pa、高周波電力 300 W の条件で 12 分間形成することにより得られる。この得られたチタン酸ランタン鉛膜は、上記実施形態2における配向制御層104と同じである。

20

【0198】

尚、上記実施形態1における配向制御層15と同様に、上記配向制御層407のLaの含有量は 0 を越え 25 モル% 以下であればよく、鉛の含有量は 0 を越え 30 モル% 以下過剰であればよい。また、配向制御層407を構成する材料も、PLT にジルコニウムを含有した PLZT（ジルコニウムの含有量は 20 モル% 以下であることが好ましい）であってもよく、PLT や PLZT に、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したもの（マグネシウム及びマンガンの添加量は 0 を越え 10 モル% 以下であることが好ましい）であってもよい。また、配向制御層104の膜厚は 0.01~0.2  $\mu m$  の範囲であればよい。

【0199】

上記圧電体層408は、PZT ( $Zr/Ti = 52/48$ ) の焼結体ターゲットを用い、圧力室基板401の温度 580°C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 15 : 1）において、真空度 0.3 Pa、高周波電力 250 W の条件で 3 時間形成することにより得られる。この得られた PZT 膜は、上記実施形態2における圧電体層110と同じである。尚、圧電体層408の  $Zr/Ti$  組成は、 $Zr/Ti = 30/70 \sim 70/30$  であればよく、膜厚は、1~5  $\mu m$  の範囲であればよい。また、圧電体層408の構成材料は、PZT に Sr、Nb、Al 等の添加物を含有したもの等のように、PZT を主成分とする圧電材料であればよく、PMN や PZN であってもよい。

30

【0200】

上記第2の電極層409は、 $Pt$  ターゲットを用いて、室温において 1 Pa のアルゴンガス中 200 W の高周波電力で 10 分間形成することにより得られる。この第2の電極層409の膜厚は 0.2  $\mu m$  となる。尚、第2の電極層409の材料は  $Pt$  に限らず、導電性材料であればよく、膜厚は 0.1~0.4  $\mu m$  の範囲であればよい。

40

【0201】

次いで、上記第2の電極層409上に、レジストをスピンドルにより塗布し、圧力室402が形成されるべき位置に合わせて露光・現像を行ってパターニングする。そして、第2の電極層409、圧電体層408及び配向制御層407をエッティングして個別化する。このエッティングは、アルゴンとフッ素元素を含む有機ガスとの混合ガスを用いたドライエッティングで行う。

【0202】

続いて、図 13 (b) に示すように、圧力室基板401に圧力室402を形成する。この

50

圧力室 402 の形成は、六フッ化硫黄ガス、フッ素元素を含む有機ガス又はこれらの混合ガスを使用した異方性ドライエッティングで行う。つまり、圧力室基板 401 の上記各膜を形成した面とは反対側の面における側壁 413 となる部分にエッティングマスクを形成して、異方性ドライエッティングにより圧力室 402 を形成する。

【0203】

そして、予めノズル孔 410 を形成したノズル板 412 を、接着剤を用いて圧力室基板 401 の上記各膜を形成した面とは反対側の面に接合することにより、インクジェットヘッドが完成する。上記ノズル孔 410 は、リゾグラフィ法、レーザー加工法、放電加工法等により、ノズル板 412 の所定位置に開口する。そして、ノズル板 412 を圧力室基板 401 に接合する際には、各ノズル孔 410 が圧力室 402 に対応して配置されるように位置合わせを行う。

10

【0204】

上記のようにして得られたインクジェットヘッドの第 1 及び第 2 電極層 406, 409 間に所定電圧を印加して、振動層 403 における各圧力室 402 に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは  $\sigma = 1.8\%$  であった。また、周波数が 20 kHz の 20 V 交流電圧を 10 日間印加し続けたが、インクの吐出不良は全くなく、吐出性能の低下は見られなかった。

【0205】

一方、上記本発明のインクジェットヘッドに対して配向制御層 407 を設けない点のみが異なるインクジェットヘッドを作製し、このインクジェットヘッドの第 1 及び第 2 電極層 406, 409 間に所定電圧を印加して、振動層 403 における各圧力室 402 に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは  $\sigma = 5.8\%$  であった。また、周波数が 20 kHz の 20 V 交流電圧を 10 日間印加し続けたところ、全圧力室 402 のうちの約 25% の圧力室 402 に対応する部分でインク吐出不良が発生した。これは、インクの詰まり等ではないことから、アクチュエータ部（圧電素子）の耐久性が低いと考えられる。

20

【0206】

したがって、本実施形態のインクジェットヘッドは、上記実施形態 2 のインクジェットヘッドと同様に、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れていることが判る。

【0207】

30

（実施形態 4）

図 14 は、本発明の実施形態に係るインクジェット式記録装置 27 を示し、このインクジェット式記録装置 27 は、上記実施形態 2 又は 3 で説明したものと同様のインクジェットヘッド 28 を備えている。このインクジェットヘッド 28 において圧力室（上記実施形態 2 における圧力室 102 や実施形態 3 における圧力室 402）に連通するように設けたノズル孔（上記実施形態 2 におけるノズル孔 108 や実施形態 3 におけるノズル孔 410）から該圧力室内のインクを記録媒体 29（記録紙等）に吐出させて記録を行うように構成されている。

【0208】

40

上記インクジェットヘッド 28 は、主走査方向 X に延びるキャリッジ軸 30 に設けられたキャリッジ 31 に搭載されていて、このキャリッジ 31 がキャリッジ軸 30 に沿って往復動するのに応じて主走査方向 X に往復動するように構成されている。このことで、キャリッジ 31 は、インクジェットヘッド 28 と記録媒体 29 とを主走査方向 X に相対移動させる相対移動手段を構成することになる。

【0209】

また、このインクジェット式記録装置 27 は、上記記録媒体 29 をインクジェットヘッド 28 の主走査方向 X（幅方向）と略垂直方向の副走査方向 Y に移動させる複数のローラ 32 を備えている。このことで、複数のローラ 32 は、インクジェットヘッド 28 と記録媒体 29 とを副走査方向 Y に相対移動させる相対移動手段を構成することになる。尚、図 14 中、Z は上下方向である。

50

## 【0210】

そして、インクジェットヘッド28がキャリッジ31により主走査方向Xに移動しているときに、インクジェットヘッド28のノズル孔からインクを記録媒体29に吐出させ、この一走査の記録が終了すると、上記ローラ32により記録媒体29を所定量移動させて次の走査の記録を行う。

## 【0211】

したがって、このインクジェット式記録装置27は、上記実施形態2又は3と同様のインクジェットヘッド28を備えているので、良好な印字性能及び耐久性を有している。

## 【0212】

## (実施形態5)

10

図15及び図16は、本発明の実施形態に係る角速度センサを示し、この角速度センサは、音叉型のものであって、車両に搭載されるナビゲーション装置等に好適に用いられるものである。

## 【0213】

上記角速度センサは、厚み0.3mmのシリコンウエハからなる基板500を備えている（ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい）。この基板500は、固定部500aと、該固定部500aから所定の方向（検出する角速度の回転中心軸が延びる方向；本実施形態では、図15に示すy方向）に延びる一対の振動部500bとを有している。これら固定部500a及び一対の振動部500bは、基板500の厚み方向（図15に示すz方向）から見て音叉状をなしており、一対の振動部500bは音叉のアーム部に相当していて、振動部500bの幅方向に並んだ状態で互いに平行に延びている。

20

## 【0214】

上記基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部側の部分上には、第1の電極層503と配向制御層504と圧電体層505と第2の電極層506とが順に積層されている。尚、この角速度センサにおいても、上記基板500と第1の電極層503との間に、上記実施形態1における圧電素子と同様に、密着層を設けることが好ましい。

## 【0215】

30

上記第1の電極層503、配向制御層504、圧電体層505及び第2の電極層506の各構成材料及び厚みは、上記実施形態1で説明した第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17とそれぞれ同様である。また、配向制御層504及び圧電体層505の構造も、配向制御層15及び圧電体層16とそれぞれ同様であり、配向制御層504における第1の電極層503側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層503における配向制御層504側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層503側から圧電体層505側に向かって大きくなる構造を有している。

## 【0216】

上記第2の電極層506は、上記各振動部500b上において、当該振動部500bを振動部500bの幅方向（図15に示すx方向）に振動させるための2つの駆動電極507と、当該振動部500bの厚み方向（z方向）の変形（たわみ）を検出するための1つの検出電極508とにパターン化されている。

40

## 【0217】

上記2つの駆動電極507は、当該振動部500bの幅方向（x方向）両端部上において、振動部500bの長さ方向（y方向）全体に亘って設けられ、各駆動電極507の固定部500a側の端部は、固定部500a上に位置して接続端子507aを構成している。尚、各振動部500bの幅方向一端部上に1つの駆動電極507を設けるだけであってよい。

## 【0218】

一方、上記検出電極508は、当該振動部500bの幅方向中央部上において、振動部500bの長さ方向全体に亘って設けられ、上記駆動電極507と同様に、検出電極508の固定部500a側の端部は、固定部500a上に位置して接続端子508aを構成して

50

いる。尚、各振動部 500b 上において複数の検出電極 508 を設けてもよい。

【0219】

尚、上記第1の電極層 503 は、固定部 500a 上における一対の振動部 500b 間の中央位置において、振動部 500b とは反対側に突出する接続端子 503a を有している。

【0220】

上記各振動部 500b 上における上記第1の電極層 503 と2つの駆動電極 507 との間には、当該振動部 500b がその幅方向に振動するように、振動部 500b の固有振動と共振する周波数の電圧が印加されるようになっている。すなわち、第1の電極層 503 には、グランド電圧が印加される一方、2つの駆動電極 507 には、正負が互いに逆の電圧が印加され、このことで、各振動部 500b の幅方向一端部側が伸長するときには、他端部側が収縮して、該振動部 500b がその他端部側に変形する。一方、各振動部 500b の幅方向一端部側が収縮するときには、他端部側が伸長して、振動部 500b がその一端部側に変形する。この動作を交互に繰り返すことによって振動部 500b がその幅方向に振動する。尚、各振動部 500b 上における2つの駆動電極 500b のいずれか一方に電圧を印加するだけでも、当該振動部 500b をその幅方向に振動させることは可能である。そして、一対の振動部 500b は、各振動部 500b の幅方向において互いに反対向きに変形し、一対の振動部 500b 間の中央にあって該振動部 500b の長さ方向に伸びる中央線 L に対して対称に振動するようになっている。

10

【0221】

上記構成の角速度センサにおいて、一対の振動部 500b をその幅方向 (x 方向) に上記中央線 L に対して対称に振動させているときに、その中央線 L 回りに角速度  $\omega$  が加わると、2つ振動部 500b は、コリオリ力によって厚み方向 (z 方向) にたわんで変形し (一対の振動部 500b は互いに反対向きに同じ量たわむ)、これにより、圧電体層 505 にもたわみが発生して、第1の電極層 503 と検出電極 508 との間には、コリオリ力の大きさに応じた電圧が発生する。この電圧の大きさ (コリオリ力) から角速度  $\omega$  を検出することができる。

20

【0222】

すなわち、コリオリ力  $F_c$  は、各振動部 500b の幅方向の速度を  $v$ 、各振動部 500b の質量を  $m$  とすると、

$$F_c = 2m v \omega$$

30

となるので、コリオリ力  $F_c$  から角速度  $\omega$  の値が分かることになる。

【0223】

次に、上記角速度センサの製造方法について図 17 及び図 18 に基づいて説明する。

【0224】

すなわち、図 17 (a) に示すように、厚み 0.3 mm の  $\phi$  4 インチシリコンウエハ (平面図は図 18 参照) からなる基板 500 を用意し、図 17 (b) に示すように、この基板 500 上に、2.1 モル % の  $T_i$  を添加したイリジウム (Ir) からなる厚み 0.22  $\mu$  m の第1の電極層 503 をスパッタ法により形成する。この第1の電極層 503 は、基板 500 を 400 °C に加熱しながら多元スパッタ装置を使用して、 $T_i$  ターゲット及び Ir ターゲットを用い、1 Pa のアルゴンガス中において 85 W 及び 200 W の高周波電力で 12 分間形成することにより得られる。この第1の電極層 503 の表面部にはチタンが島状に点在するとともに、そのチタンの該表面からの突出量は 2 nm よりも小さい。

40

【0225】

続いて、図 17 (c) に示すように、上記第1の電極層 503 上に、厚み 0.03  $\mu$  m の配向制御層 504 をスパッタ法により形成する。この配向制御層 504 は、ランタンを 1.4 モル % 含有する PLT に酸化鉛 (PbO) を 1.2 モル % 過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板 500 を温度 600 °C に加熱しながら、アルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1) において、真空度 0.8 Pa、高周波電力 300 W の条件で 12 分間形成することにより得られる。この製造方法よれば、上記実施形態 1 で説明したように、配向制御層 504 における第1の電極層 503 側の表面近傍は、(

50

100) 面又は(001)面配向の領域がチタン上に存在しあつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層503側から上側に向かって大きくなる。

【0226】

次いで、図17(d)に示すように、上記配向制御層504上に厚み3μmの圧電体層505をスパッタ法により形成する。この圧電体層505は、基板500を610℃に加熱しながらPZT( $Zr/Ti = 53/47$ )の焼結体ターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得られる。この圧電体層505は菱面体晶系であり、上記実施形態1で説明したように、(001)面配向度が90%以上となる。

10

【0227】

続いて、図17(e)に示すように、上記圧電体層505上に厚み0.2μmの第2の電極層506をスパッタ法により形成する。この第2の電極層506は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中で200Wの高周波電力で10分間形成することにより得られる。

【0228】

次いで、図17(f)及び図18に示すように、上記第2の電極層506をパターニングして駆動電極507及び検出電極508を形成する。すなわち、第2の電極層506上に感光樹脂を塗布し、この感光樹脂に駆動電極507及び検出電極508のパターンを露光し、その後、露光していない部分の感光樹脂を除去し、この感光樹脂を除去した部分における第2の電極層506をエッチングにより除去し、次いで、駆動電極507及び検出電極508上の感光樹脂を除去する。

20

【0229】

上記第2の電極層506のパターンニング後、同様の工程により圧電体層505、配向制御層504及び第1の電極層503をパターニングするとともに、上記基板500をパターニングして固定部500a及び振動部500bを形成する。こうして上記の角速度センサが完成する。

30

【0230】

尚、上記各層の成膜法はスパッタ法に限らず、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法(例えばCVD法等)であればよい。

【0231】

ここで、図19及び図20を参照しながら従来の角速度センサについて説明する。

【0232】

この従来の角速度センサは、厚み0.3mmの水晶からなる圧電体600を備え、この圧電体600が、本実施形態に係る角速度センサの基板500と同様に、固定部600aと該固定部600aからその一側方(図19に示すy方向)に互いに平行に延びる一対の振動部600bとを有している。そして、上記各振動部600bの厚み方向(図19に示すz方向)に対向する両面には、当該振動部600bをその幅方向(図19に示すx方向)に振動させるための駆動電極603がそれぞれ1つずつ設けられ、各振動部600bの両側面には、当該振動部600bの厚み方向の変形を検出するための検出電極607がそれぞれ1つずつ設けられている。

40

【0233】

そして、上記従来の角速度センサにおいて、各振動部600bにおける2つの駆動電極603間に、当該振動部600bの固有振動と共振する周波数の電圧を印加して、本実施形態に係る角速度センサと同様に、一対の振動部600bをその幅方向(x方向)に該一対の振動部600b間の中央にある中央線Lに対して対称に振動させる。このときに、その中央線L回りに角速度 $\omega$ が加わると、一対の振動部600bは、コリオリ力によって厚み方向(z方向)にたわんで変形し、各振動部600bにおける2つの検出電極607間にコリオリ力の大きさに応じた電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度 $\omega$ を検出することができる。

50

## 【0234】

上記従来の角速度センサにおいては、水晶からなる圧電体600を用いるので、その圧電定数は-3 pC/Nとかなり低く、しかも固定部600a及び振動部600bは機械加工により形成するため、小型化が困難であり、寸法精度が低いという問題がある。

## 【0235】

これに対し、本実施形態に係る角速度センサにおいては、角速度を検出する部分（振動部500b）が、上記実施形態1と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、上記従来の角速度センサに対して圧電定数を40倍程度に大きくすることができ、かなりの小型化を図ることができる。また、薄膜形成技術を用いて微細加工を行うことができ、寸法精度を格段に向上させることができる。さらに、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性に優れる。

10

## 【0236】

尚、本実施形態における角速度センサにおいても、上記実施形態1における圧電素子と同様に、配向制御層504は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなることが好ましい。このチタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量は、0を越え25モル%以下であることが好ましく、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であることが好ましい。

20

## 【0237】

また、第1の電極層503は、チタン又は酸化チタンを含有するとともに、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、その貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量は0を越え30モル%以下であることが望ましい。

## 【0238】

さらに、圧電体層505は、PZTを主成分とする圧電材料（PZTのみからなる圧電材料も含む）で構成することが望ましい。

## 【0239】

さらにまた、本実施形態における角速度センサにおいては、基板500に一対の振動部500bを1組しか設けていないが、複数組設けて、種々の方向に延びる複数軸回りの角速度を検出するようにしてもよい。

30

## 【0240】

また、本実施形態における角速度センサにおいては、基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部側の部分上に、第1の電極層503と配向制御層504と圧電体層505と第2の電極層506とを順に積層したが、これら各層を積層する箇所は、各振動部500b上のみであってもよい。

## 【0241】

加えて、上記実施形態では、本発明の圧電素子を、インクジェットヘッド（インクジェット式記録装置）及び角速度センサに適用したが、この以外にも、薄膜コンデンサー、不揮発性メモリ素子の電荷蓄積キャパシタ、各種アクチュエータ、赤外センサー、超音波センサー、圧力センサー、加速度センサー、流量センサー、ショックセンサー、圧電トランス、圧電点火素子、圧電スピーカー、圧電マイクロフォン、圧電フィルタ、圧電ピックアップ、音叉発振子、遅延線等にも適用可能である。特に、ディスク装置（コンピュータの記憶装置等として用いられるもの）における回転駆動されるディスクに対して情報の記録又は再生を行うヘッドが基板上に設けられたヘッド支持機構において、該基板上に設けた薄膜圧電体素子によって、基板を変形させて該ヘッドを変位させるディスク装置用薄膜圧電体アクチュエータ（例えば特開2001-332041号公報参照）に好適である。つまり、上記薄膜圧電体素子は、上記実施形態で説明したものと同様の構成の第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなり、この第2の電極層が上記

40

50

基板に接合されたものである。

【0242】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の圧電素子によると、電極層を、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属で構成しておき、この電極層上に配向制御層を形成し、この配向制御層上に、圧電体層を形成するようにするとともに、この配向制御層を形成する際に、電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させるようにし、この配向制御層により圧電体層を(001)面に優先配向させるようにしたことにより、各層の密着性並びに圧電体層の結晶構造び優先配向面を制御することができるの10で、工業的に量産しても、圧電特性の再現性、ばらつき、耐電圧及び信頼性の良好な圧電素子が得られ、この圧電素子を用いる本発明のインクジェットヘッド及びインクジェット式記録装置においても、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れたものとすることができる。

【0243】

また、本発明の角速度センサにおいても、角速度を検出する部分(振動部)が、上記と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、小型で寸法精度が高く、しかも、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。

【図面の簡単な説明】

10

20

【図1】本発明の実施形態に係る圧電素子を示す断面図である。

【図2】配向制御層の構造を模式的に示す拡大断面図である。

【図3】本発明の実施形態に係るインクジェットヘッドの全体構成を示す斜視図である。

【図4】図3のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す分解斜視図である。

【図5】図3のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す断面図である。

【図6】図3のインクジェットヘッドの製造方法における積層工程、圧力室用開口部の形成工程及び接着剤の付着工程を示す図である。

【図7】図3のインクジェットヘッドの製造方法における、成膜後の基板と圧力室部材との接着工程及び縦壁の形成工程を示す図である。

30

【図8】図3のインクジェットヘッドの製造方法における、基板(成膜用)及び密着層の除去工程並びに第1の電極層の個別化工程を示す図である。

【図9】図3のインクジェットヘッドの製造方法における、配向制御層及び圧電体層の個別化工程並びに基板(圧力室部材用)の切断工程を示す図である。

【図10】図3のインクジェットヘッドの製造方法における、インク流路部材及びノズル板の生成工程、インク流路部材とノズル板との接着工程、圧力室部材とインク流路部材との接着工程及び完成したインクジェットヘッドを示す図である。

【図11】図3のインクジェットヘッドの製造方法において、成膜されたSi基板と圧力室部材用のSi基板との接着状態を示す平面図である。

40

【図12】本発明の実施形態に係る他のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す断面図である。

【図13】図12のインクジェットヘッドの製造方法における積層工程及び圧力室形成工程を示す図である。

【図14】本発明の実施形態に係るインクジェット式記録装置を示す概略斜視図である。

【図15】本発明の実施形態に係る角速度センサを示す概略斜視図である。

【図16】図15のXVI-XVI線断面図である。

【図17】図15の角速度センサの製造方法を示す図である。

【図18】角速度センサの製造方法において、第2の電極層をパターニングした状態を示す平面図である。

50

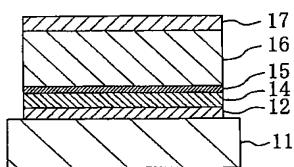
【図19】水晶を用いた従来の角速度センサを示す概略斜視図である。

【図20】図19のXX-X X線断面図である。

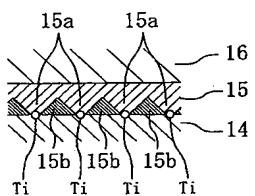
【符号の説明】

1 1	基板	
1 2	密着層	
1 4	第1の電極層	
1 5	配向制御層	
1 6	圧電体層	
1 7	第2の電極層	
2 7	インクジェット式記録装置	10
2 8	インクジェットヘッド	
2 9	記録媒体	
3 1	キャリッジ(相対移動手段)	
A	圧力室部材	
1 0 2	圧力室	
1 0 3	第1の電極層(個別電極)	
1 0 4	配向制御層	
1 0 8	ノズル孔	
1 1 0	圧電体層	
1 1 1	振動層	20
1 1 2	第2の電極層(共通電極)	
1 2 0	基板	
1 2 1	密着層	
4 0 1	圧力室基板	
4 0 2	圧力室	
4 0 3	振動層	
4 0 4	密着層	
4 0 6	第1の電極層(共通電極)	
4 0 7	配向制御層	
4 0 8	圧電体層	30
4 0 9	第2の電極層(個別電極)	
4 1 0	ノズル孔	
5 0 0	基板	
5 0 0 a	固定部	
5 0 0 b	振動部	
5 0 3	第1の電極層	
5 0 4	配向制御層	
5 0 5	圧電体層	
5 0 6	第2の電極層	
5 0 7	駆動電極	40
5 0 8	検出電極	

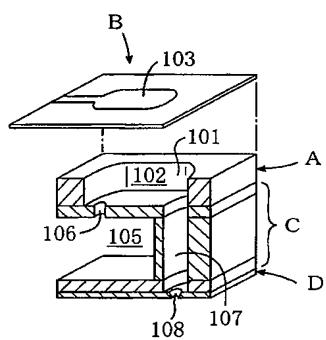
【 1 】



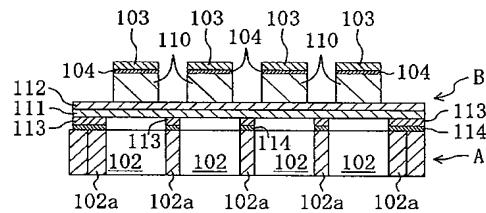
【図2】



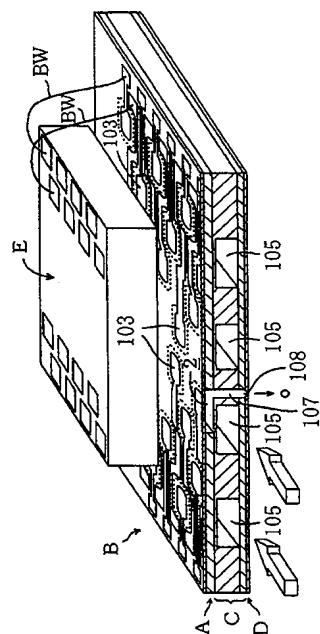
〔 四 4 〕



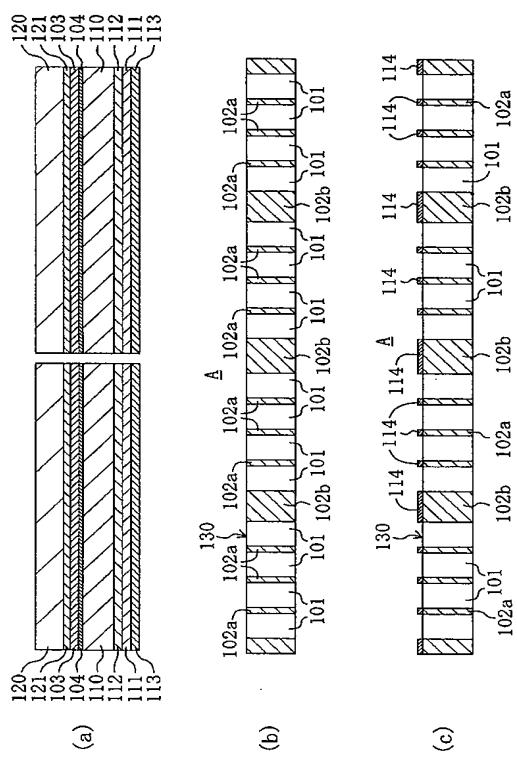
【図 5】



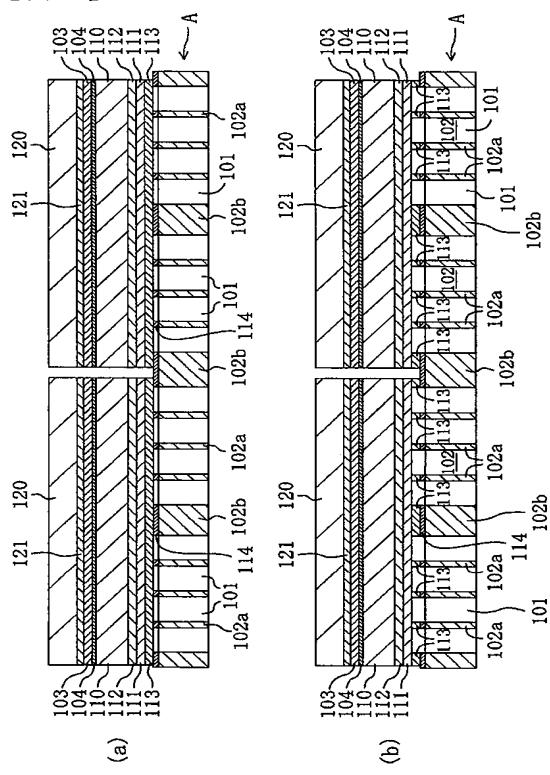
〔 3 〕



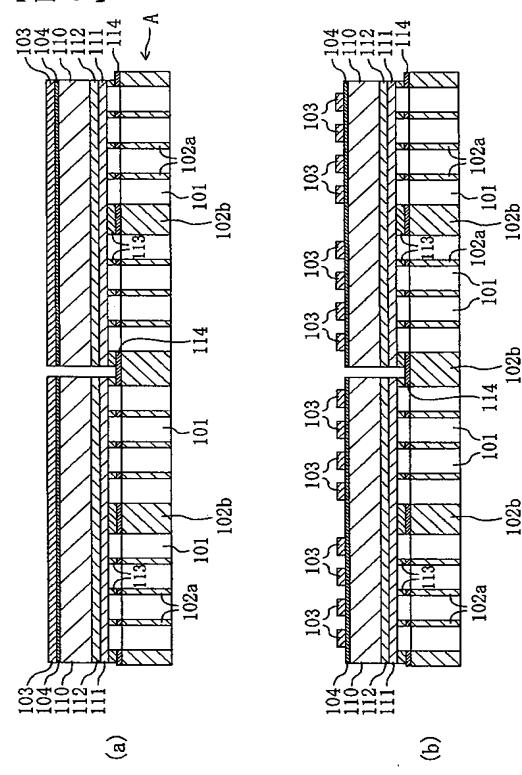
〔図 6〕



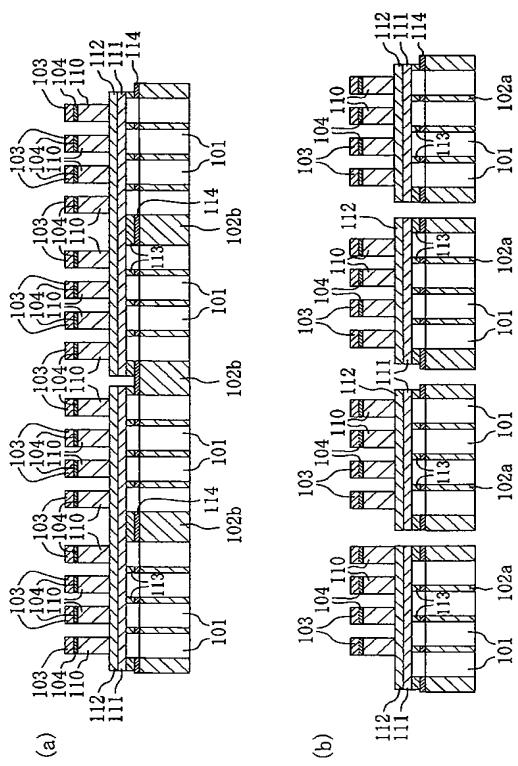
【図 7】



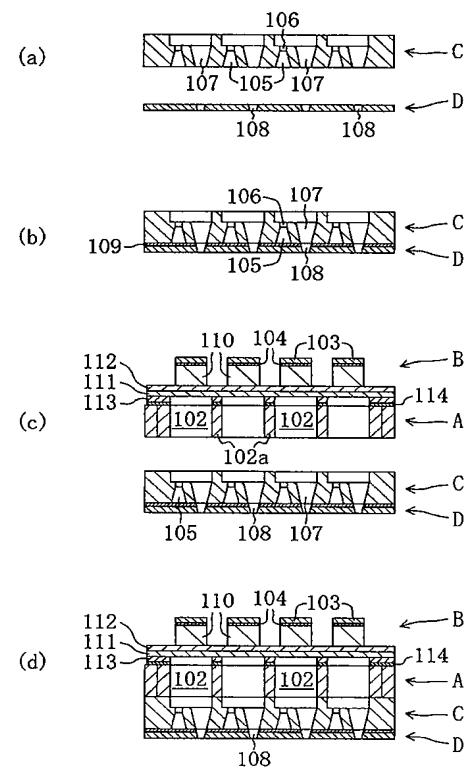
【図 8】



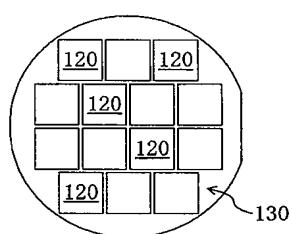
【図 9】



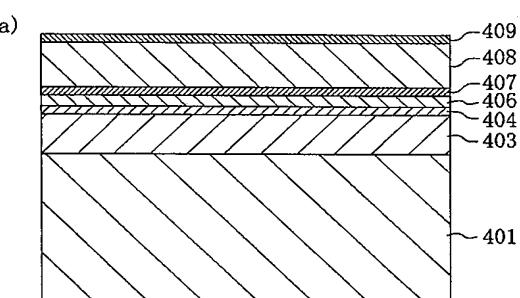
【図 10】



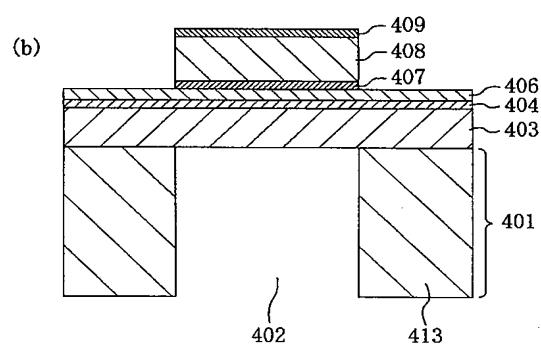
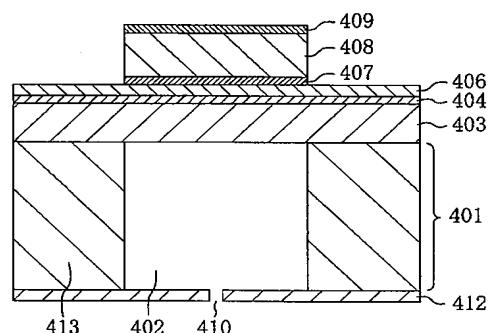
【図 1 1】



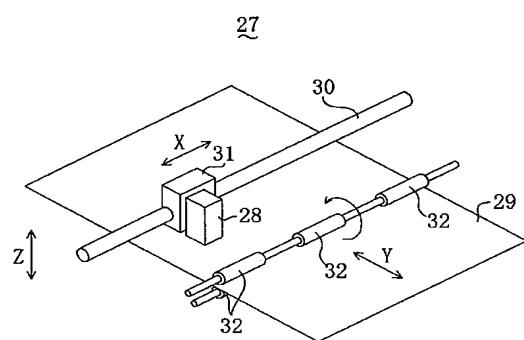
【図 1 3】



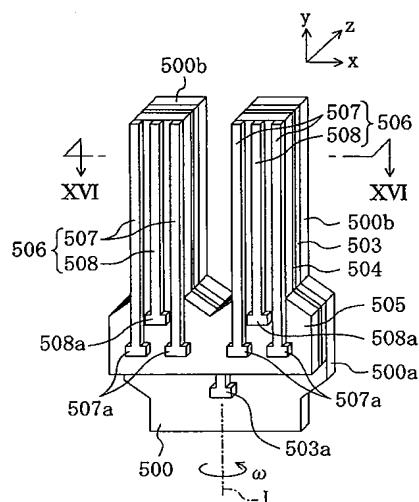
【図 1 2】



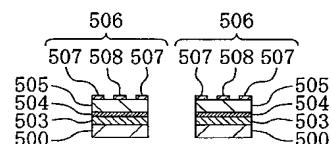
【図 1 4】



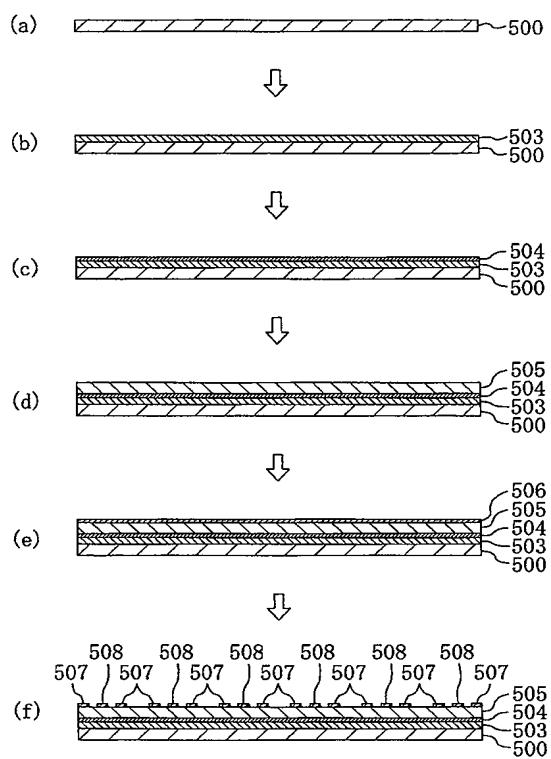
【図 1 5】



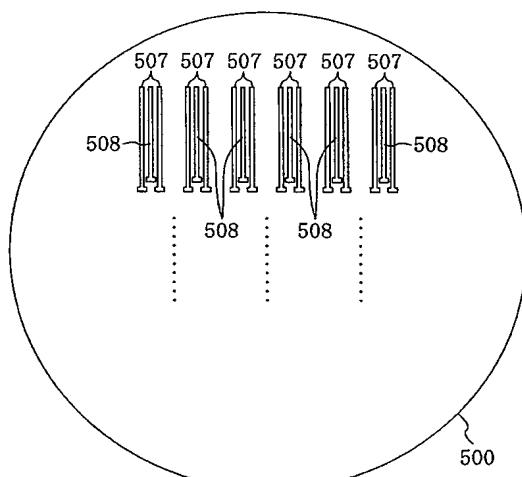
【図 1 6】



【図 1 7】

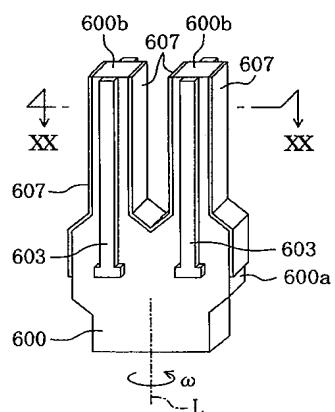


【図 1 8】

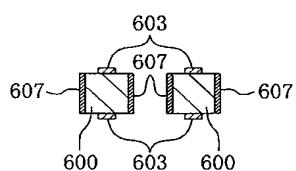


500

【図 1 9】



【図 2 0】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年8月4日(2003.8.4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に設けられた第1の電極層と、該第1の電極層上に設けられた配向制御層と、該配向制御層上に設けられた圧電体層と、該圧電体層上に設けられた第2の電極層とを備えた圧電素子であって、

上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、

上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しかつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とする圧電素子。

【請求項2】請求項1記載の圧電素子において、

チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であることを特徴とする圧電素子。

【請求項3】請求項1又は2記載の圧電素子において、

チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であることを特徴とする圧電素子。

【請求項4】請求項1～3のいずれか1つに記載の圧電素子において、

第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であることを特徴とする圧電素子。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1つに記載の圧電素子において、

第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいことを特徴とする圧電素子。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1つに記載の圧電素子において、

圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなることを特徴とする圧電素子。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1つに記載の圧電素子において、

基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられていることを特徴とする圧電素子。

【請求項8】第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第2の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドであって、

上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、

上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向し

たペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とするインクジェットヘッド。

【請求項9】第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第1の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出せるように構成されたインクジェットヘッドであって、

上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、

上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とするインクジェットヘッド。

【請求項10】固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサであって、

上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、

上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有していることを特徴とする角速度センサ。

【請求項11】請求項10記載の角速度センサにおいて、チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であ

ることを特徴とする角速度センサ。

【請求項 12】請求項10又は11記載の角速度センサにおいて、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であることを特徴とする角速度センサ。

【請求項 13】請求項10～12のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であることを特徴とする角速度センサ。

【請求項 14】請求項10～13のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいことを特徴とする角速度センサ。

【請求項 15】請求項10～14のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなることを特徴とする角速度センサ。

【請求項 16】請求項10～15のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられていることを特徴とする角速度センサ。

【請求項 17】基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程とを含む圧電素子の製造方法であって、

上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 18】第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層される圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法であって、

基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、

上記第2の電極層上に、振動層を形成する工程と、

上記振動層の第2の電極層とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、

上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを含み、

上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン

酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項19】第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層される圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法であって、

圧力室を形成するための圧力室基板上に、振動層を形成する工程と、

上記振動層上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、

上記圧力室基板に、圧力室を形成する工程とを含み、

上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項20】固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの製造方法であって、

基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、

上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、

上記圧電体層上に、第2の電極層を形成する工程と、

上記第2の電極層をパターニングして上記駆動電極及び検出電極を形成する工程と、

上記圧電体層、配向制御層及び第1の電極層をパターニングする工程と、

上記基板をパターニングして上記固定部及び振動部を形成する工程とを含み、

上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、

上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位

置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、

上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であることを特徴とする角速度センサの製造方法。

【請求項21】請求項8又は9記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、

上記相対移動手段によりインクジェットヘッドが記録媒体に対して相対移動しているときに、該インクジェットヘッドにおいて圧力室に連通するように設けたノズル孔から該圧力室内のインクを記録媒体に吐出させて記録を行うように構成されていることを特徴とするインクジェット式記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気機械変換機能を有する圧電素子、この圧電素子を用いたインクジェットヘッド、角速度センサ及びこれらの製造方法、並びに上記インクジェットヘッドを印字手段として備えたインクジェット式記録装置に関する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、圧電材料は、機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換し、或いは電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する材料である。この圧電材料の代表的なものとしては、ペロブスカイト型結晶構造のチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) (以下、PZTという)がある。このPZTにおいて最も大きな圧電変位が得られる方向は、正方晶系の場合には<001>方向(c軸方向)であり、菱面体晶系の場合には<111>方向である。しかし、多くの圧電材料は、結晶粒子の集合体からなる多結晶体であるため、各結晶粒子の結晶軸はでたらめな方向を向いている。したがって、自発分極Psもでたらめに配列している。

【0003】

ところで、近年の電子機器の小型化に伴って、圧電材料を用いた圧電素子に対しても小型化が強く要求されるようになってきている。そして、この要求を満足させるために、圧電素子を、従来より多く使用されてきた焼結体に比べて体積を著しく小さくできる薄膜の形態で使用しつつあり、このような圧電素子に対する薄膜化の研究開発が盛んになってきている。例えば、正方晶系PZTの場合、自発分極Psはc軸方向を向いているので、薄膜化しても高い圧電特性を実現するためには、PZT薄膜を構成する結晶のc軸を基板表面に対して垂直方向に揃える必要がある。これを実現するために、従来においては、スパッタ法を用いて、結晶方位(100)面が表面に出るように切り出したNaCl型結晶構造の酸化マグネシウム(MgO)からなる単結晶の基板を用い、この基板上に、下部電極として(100)面に配向したPt電極薄膜を形成し、このPt電極上に、その表面に対して垂直方向にc軸配向したPZT薄膜を600~700℃の温度で形成していた(例えば、非特許文献1、特許文献1参照)。この場合、PZT薄膜を形成する前に、PZT薄膜の下地層としてZrが存在しないPbTiO<sub>3</sub>や(Pb,La)TiO<sub>3</sub>からなる膜厚0.1μmの圧電体層を、(100)面に配向したPt電極上に形成しておいて、その上に膜厚2.5μmのPZT薄膜をスパッタ法により形成すると、PZT薄膜形成の初期にZr酸化物からなる結晶性の低い層が形成され難くなり、より高い結晶性のPZT薄膜が得られる。つまり、(001)面配向度(α(001))が約100%のPZT薄膜が得られる。

【0004】

ここで、α(001)は、

$$\alpha(001) = I(001) / \sum I(hkl)$$

で定義している。ΣI(hkl)は、X線回折法において、Cu-Kα線を用いたときの2θが10~70°でのペロブスカイト型結晶構造のPZTにおける各結晶面からの回折

ピーク強度の総和である。尚、(002)面及び(200)面は(001)面及び(100)面と等価な面であるため、ΣI(hkl)には含めない。

#### 【0005】

ところが、上記方法では、下地基板としてMgO単結晶基板を用いるため、圧電素子が高価になってしまい、この圧電素子を用いたインクジェットヘッドも高価になってしまうという問題がある。また、基板材料もMgO単結晶の一種類に制限されてしまうという欠点がある。

#### 【0006】

そこで、シリコン等の安価な基板の上にPZT等のペロブスカイト型圧電材料の(001)面又は(100)面結晶配向膜を形成する方法として、種々の工夫がなされている。例えば、特許文献2には、(111)面に配向したPt電極上に、PZT又はランタンを含有したPZTの前駆体溶液を塗布し、この前駆体溶液を結晶化させる前に、先ず450～550°Cで熱分解させ、その後550～800°Cで加熱処理して結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、PZT膜の(100)面優先配向膜が生成可能であることが示されている。

#### 【0007】

また、特許文献3には、イリジウム下部電極上に極薄のチタン層を形成することにより、その上に形成するPZT膜の結晶配向性を制御できることが開示されている。この方法は、シリコン等の基板上に酸化ジルコニアを主成分とする下地層を形成し、この下地層上にイリジウムを含有する下部電極を形成し、この下部電極上に極薄のチタン層を積層し、このチタン層上に、圧電特性を有する強誘電体を構成する、金属元素及び酸素元素を含む非晶質の圧電体前駆体薄膜を形成し、この非晶質の薄膜を高温で熱処理する方法で結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、ペロブスカイト型圧電体薄膜に変化させる製造方法である。この製造方法では、チタン層の膜厚によりPZT等の圧電体薄膜の結晶配向性の制御が可能であり、チタン層膜厚を2～10nmとすると、(100)面配向膜が得られる。

#### 【0008】

さらに、特許文献4には、ゾル・ゲル法を用いて圧電体薄膜を形成する際、(111)面配向のPt電極上に4～6nmのチタン層を形成し、このチタン層のチタンが酸化した酸化チタンを核にすることで、(100)面配向のPZT膜が得られることが開示されている。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開平10-209517号公報

##### 【0010】

##### 【特許文献2】

特許第3021930号公報

##### 【0011】

##### 【特許文献3】

特開2001-88294号公報

##### 【0012】

##### 【特許文献4】

特開平11-191646号公報

##### 【0013】

##### 【特許文献5】

特開2000-252544号公報

##### 【0014】

##### 【特許文献6】

特開平10-81016号公報

##### 【0015】

**【非特許文献 1】**

“ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス

(Journal of Applied Physics)”, (米国), アメリカ物理学会,

1989年2月15日, 第65巻, 第4号, p. 1666-1670

**【0016】****【非特許文献 2】**

“ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス

(Journal of Applied Physics)”, (米国), アメリカ物理学会,

1998年4月1日, 第83巻, 第7号, p. 3835-3841

**【0017】****【発明が解決しようとする課題】**

しかし、上記のいずれの方法においても、高価なMgO単結晶基板を用いない方法としては優れているものの、ゾル・ゲル法により圧電体薄膜を形成するため、MgO単結晶基板上に圧電体薄膜を形成する場合のように、膜形成時において結晶配向した結晶性良好な膜を得ることは困難である。このため、先ず非晶質の圧電体薄膜を形成し、この圧電体薄膜を含む積層膜を基板ごと熱処理することで、結晶軸が相応しい方向に優先配向するようしている。

**【0018】**

また、ゾル・ゲル法では、圧電素子を量産すると、有機物を取り除く脱脂工程において、非晶質の圧電体前駆体薄膜に体積変化によるクラックが生じ易く、さらに、非晶質の圧電体前駆体薄膜を高温加熱して結晶化させる工程においても、結晶変化によりクラックや下部電極との膜剥離が生じ易い。

**【0019】**

そこで、ゾル・ゲル法におけるこれらの課題を解決する方法として、特許文献5や特許文献6には、下部電極にチタンや酸化チタンを添加することが有効であることが示されている。特に、特許文献6では、スパッタ法を用いた場合でも、(100)面配向のPZT膜が得られることが示されている。但し、下部電極上に直接ペロブスカイト型PZT膜が得られるのではなくて、最初に200°C以下の低温でアモルファス又はパイロクロア型結晶構造のPZT膜を形成し、その後、酸素雰囲気中における500~700°Cの高温で熱処理することにより結晶化させており、ゾル・ゲル法と同様に、高温加熱して結晶化させる工程での結晶変化によりクラックや下部電極との剥離が生じ易いといった欠点がある。また、上記ゾル・ゲル法やスパッタ法により形成したPZT膜の(001)面配向度又は(100)面配向度は、いずれの方法においても85%以下である。

**【0020】**

さらに、ゾル・ゲル法においては、一回の工程(前駆体溶液の塗布及びその後の熱処理)において形成されるPZT膜の膜厚がせいぜい100nm程度であるため、圧電素子に必要な1μm以上の膜厚を得るために、上記工程を10回以上繰り返し行う必要があり、ともすると歩留まりが低くなってしまうという問題がある。

**【0021】**

一方、上記特許文献3によれば、非晶質薄膜を一旦形成し、熱処理等の後処理によって結晶性薄膜に変化させて合成する方法であるゾル・ゲル法(MOD法も含む)以外の方法、つまり熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法、例えばスパッタ法、レーザーアブレーション法、CVD法により、極薄のチタン層を表面に形成したIr下地電極上へのPZT配向制御を試みたが、ゾル・ゲル法以外では配向膜は得られなかったとしている。その理由は、ゾル・ゲル法では、下部電極側から上部電極側にかけて徐々にPZT膜の結晶化が進行するのに対し、CVD法やスパッタ法等では、PZT膜の結晶化がランダムに進行して、結晶化に規則性がないことが配向制御を困難にしているからであるとしている。

## 【0022】

また、(111)面配向Pt電極層上に、厚さ12nm以下の酸化チタン層を形成し、直接スパッタ法によりペロブスカイト型結晶構造のチタン酸鉛膜やPZT膜を形成した場合、いずれの膜も(111)面配向性を示し、(100)面又は(001)面配向膜は得られない(非特許文献2参照)。

## 【0023】

本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低成本で、圧電特性に優れていて高信頼性の圧電素子が得られるようにすることにある。

## 【0024】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、この発明では、電極層を、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属で構成しておき、この電極層上に、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなる配向制御層を形成し、この配向制御層上に、圧電体層を形成するようにするとともに、この配向制御層を形成する際に、電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向せるようにし、この配向制御層により圧電体層を(001)面に優先配向させるようにした。

## 【0025】

具体的には、請求項1の発明では、基板上に設けられた第1の電極層と、該第1の電極層上に設けられた配向制御層と、該配向制御層上に設けられた圧電体層と、該圧電体層上に設けられた第2の電極層とを備えた圧電素子を対象とする。

## 【0026】

そして、上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

## 【0027】

上記の構成により、第1の電極層である貴金属膜に、チタン又は酸化チタンを添加することで、基板と第1の電極層との密着性を向上させることができて、圧電素子の製造時における膜剥離を防止することができるとともに、この第1の電極層上に配向制御層をスパッタ法等により形成すれば、第1の電極層が(111)面配向であったとしても、配向制御層が(100)面又は(001)面(立方晶系の場合は(100)面と(001)面とは同じである)に配向し易くなる。すなわち、第1の電極層の表面部には、チタン又は酸化チタンが島状に点在しており、配向制御層は、この島状に点在するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長し、これにより、チタン又は酸化チタン上において(100)面又は(001)面に配向し易くなる。また、上記チタン又は酸化チタンは、第1の電極層に含有されているため、第1の電極層の表面からは殆ど突出しておらず(突出したとしてもその突出量は2nmよりも小さくなる)、このことからも、配向制御層は、(100)面又は(001)面に配向し易くなる。一方、第1の電極層は、シリコン等の基板

を用いる場合には、通常、(111)面配向になっており、このため、配向制御層において第1の電極層の表面部におけるチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域では、(100)面及び(001)面以外の面配向(例えば(111)面配向)になったりアモルファスになったりする。しかし、このような(100)面や(001)面配向になつてない領域は、配向制御層における第1の電極層側の表面近傍部(当該表面からせいぜい20nm程度までの範囲)にしか存在しない。つまり、上記チタン又は酸化チタン上の(100)面又は(001)面配向の領域がその結晶成長に連れて広がるため、層厚方向と垂直な断面における該領域の面積が、第1の電極層側からその反対側(圧電体層側)に向かって大きくなり、これにより、(100)面や(001)面配向になつてない領域は小さくなつて、配向制御層の厚みが20nm程度となつた段階では略全体が(100)面又は(001)面配向の領域となる。こうして形成した配向制御層上に圧電体層を形成すれば、該配向制御層により圧電体層は(001)面配向(菱面体晶系の場合には、(100)面と(001)面とは同じあるため、この菱面体晶系の(100)面配向を含む)となる。このような配向制御層を設けることにより、圧電体層には、圧電特性が良好な圧電材料を使用しつつ、配向制御層には結晶性や配向性をより向上させ得る材料を使用することができ、この結果、圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができるようになる。尚、配向制御層において(100)面や(001)面に配向していない領域は、第1の電極層の表面近傍部だけでなく、圧電体層側の表面に存在していてもよい。このような場合であつても、配向制御層の層厚が0.01μm以上であれば、圧電体層側の表面の大部分は(100)面又は(001)面配向の領域となり、圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができる。

#### 【0028】

したがつて、安価なシリコン等の基板上に、ゾル・ゲル法以外の、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法(スパッタ法やCVD法等)であつても、配向性が良好な圧電体層が得られ、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。すなわち、この圧電素子は、その圧電体層の膜表面に対して垂直方向に電界を印加して用いられるため、特に正方晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、(001)面配向により、電界方向が<001>分極軸方向と平行になつて大きな圧電特性が得られる。また、電界印加による分極の回転が起きないため、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。一方、菱面体晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、分極軸が<111>方向であるため、(100)面配向により、電界方向と分極軸方向との間に約54°の角度が生じるもの、(100)面配向性を向上させることにより、電界印加に対して分極は常に一定の角度を保つことができるため、この場合も電界印加による分極の回転が起きず、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる(例えば、無配向のPZT膜の場合には分極はいろいろな方向を向いているため、電界を印加すると、電界と平行方向に分極軸を向けようとするため、圧電特性が電圧依存性を有してばらつきが大きくなつたり、経時変化が生じて信頼性に問題が生じたりする)。

#### 【0029】

また、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、良好な配向性を有する圧電体層が容易に得られるので、安価なガラス基板、金属基板、セラミックス基板、Si基板等を用いることにより、製造コストを低減することができる。

#### 【0030】

さらに、圧電体層の膜厚が1μm以上であつても、ゾル・ゲル法のように同じ工程を何回も繰り返す必要がなく、圧電体層をスパッタ法等により容易に形成することができ、歩留まりの低下を抑制することができる。

#### 【0031】

そして、上記のようなチタン酸ランタンジルコン酸鉛(P LZT;ジルコニウムの含有量が0である場合のチタン酸ランタン鉛(P LT)を含む)を配向制御層に用いることで、

配向制御層が(100)面又は(001)面により一層配向し易くなり、延いては圧電体層の配向性を向上させることができる。しかも、このようにジルコニウムの含有量を20モル%以下とすると、結晶成長初期にZr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難く、また鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰とすることで、配向制御層の結晶性の低下を確実に抑制することができ、このことで耐電圧を向上させることができる。よって、圧電体層の結晶性や配向性を確実に向上させることができて、圧電素子の圧電特性をより一層向上させることができる。

【0032】

請求項2の発明では、請求項1の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量が0を越え25モル%以下であるものとする。

【0033】

また、請求項3の発明では、請求項1又は2の発明において、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であるものとする。

【0034】

これら請求項2又は3の発明により、配向制御層の結晶性の低下をより有効に抑えることができる。

【0035】

請求項4の発明では、請求項1～3のいずれか1つの発明において、第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であるものとする。

【0036】

このことにより、圧電素子の各膜をスパッタ法等に形成する際の温度に十分に耐えられるとともに、電極として適切な材料とすることができます。また、チタン又は酸化チタンの含有量は、30モル%を越えると配向制御層(延いては圧電体層)の結晶性及び配向性が低下するので、このように30モル%以下とするのがよい。

【0037】

請求項5の発明では、請求項1～4のいずれか1つの発明において、第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいものとする。

【0038】

すなわち、チタン又は酸化チタンは第1の電極層に含有したものであり、第1の電極層の上側に積極的に設けたものではないため、第1の電極層における配向制御層側の表面から突出することは殆どなく、突出したとしてもその突出量は2nmよりも小さくなる。これにより、上述の如く、配向制御層が(100)面又は(001)面に配向し易くなる。

【0039】

請求項6の発明では、請求項1～5のいずれか1つの発明において、圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなるものとする。

【0040】

こうすることで、圧電特性が良好な圧電材料とすることができます、高性能の圧電素子が得られる。

【0041】

請求項7の発明では、請求項1～6のいずれか1つの発明において、基板と第1の電極層との間に、該基板と第1の電極層との密着性を高める密着層が設けられているものとする。

【0042】

このことにより、基板と第1の電極層との密着性をさらに向上させることができ、圧電素子の製造時における膜剥離を確実に防止することができる。

【0043】

請求項8の発明は、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第2の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの発明である。

【0044】

そして、この発明では、上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

【0045】

この発明により、基板上に、第1の電極層、配向制御層、圧電体層、第2の電極層及び振動層をスパッタ法等により順次形成して、この振動層に圧力室部材を接合した後に上記基板を除去するようにすれば、請求項1の発明と同様の構成の圧電素子を備えたインクジェットヘッドが得られ、その圧電素子の圧電体層の(001)面配向度を90%以上にすることができる。よって、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れたインクジェットヘッドが得られる。

【0046】

請求項9の発明では、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなる圧電素子と、該圧電素子の第1の電極層側の面に設けられた振動層と、該振動層の圧電素子とは反対側の面に接合され、インクを収容する圧力室を有する圧力室部材とを備え、上記圧電素子の圧電体層の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドを対象とする。

【0047】

そして、上記圧電素子の第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

【0048】

このことにより、圧力室部材を基板として、その上に、振動層、第1の電極層、配向制御層、圧電体層及び第2の電極層をスパッタ法等により順次形成するようすれば、請求項8の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドが得られる。

【0049】

請求項10の発明は、固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層

が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの発明である。

#### 【0050】

そして、上記第1の電極層は、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなり、上記配向制御層は、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記圧電体層は、菱面体晶系又は正方晶系の(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記配向制御層における少なくとも第1の電極層側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタン上に存在しつつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層側から圧電体層側に向かって大きくなる構造を有しているものとする。

#### 【0051】

この発明により、第2の電極層の駆動電極及び第1の電極層間に電圧を印加することで、基板の各振動部を振動部の幅方向に振動させ、この振動時にコリオリ力によって振動部が厚み方向に変形すると、第2の電極層の検出電極及び第1の電極層間に電圧が発生し、この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度を検出することができる。そして、このように角速度を検出する部分(振動部)が、請求項1の発明と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、従来の水晶を用いた角速度センサよりも圧電定数を40倍程度に大きくすることができ、かなり小型化することができる。また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。

#### 【0052】

請求項11の発明では、請求項10の発明において、チタン酸ラントンジルコン酸鉛におけるラントンの含有量が0を越え25モル%以下であるものとする。こうすることで、請求項2の発明と同様の作用効果が得られる。

#### 【0053】

請求項12の発明では、請求項10又は11の発明において、チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0を越え10モル%以下であるものとする。このことで、請求項3の発明と同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0054】

請求項13の発明では、請求項10～12のいずれか1つの発明において、第1の電極層は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、該貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量が0を越え30モル%以下であるものとする。このことにより、請求項4の発明と同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0055】

請求項14の発明では、請求項10～13のいずれか1つの発明において、第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンの該表面からの突出量が2nmよりも小さいものとする。このことで、請求項5の発明と同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0056】

請求項15の発明では、請求項10～14のいずれか1つの発明において、圧電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電材料からなるものとする。このことにより、請求項6の発明と同様の作用効果が得られる。

#### 【0057】

請求項 16 の発明では、請求項 10～15 のいずれか 1 つの発明において、基板と第 1 の電極層との間に、該基板と第 1 の電極層との密着性を高める密着層が設けられているものとする。こうすることで、請求項 7 の発明と同様の作用効果を得ることができる。

【0058】

請求項 17 の発明は、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第 1 の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第 1 の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第 2 の電極層を形成する工程とを含む圧電素子の製造方法の発明である。

【0059】

そして、この発明では、上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が 0 以上 20 モル% 以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して 0 を越え 30 モル% 以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記配向制御層を形成する工程は、上記第 1 の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を (100) 面又は (001) 面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を (001) 面に優先配向させる工程であるものとする。

【0060】

この発明により、請求項 1 の発明と同様の作用効果を有する圧電素子を容易に製造することができる。

【0061】

請求項 18 の発明は、第 1 の電極層と配向制御層と圧電体層と第 2 の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製造方法の発明である。

【0062】

そして、この発明では、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第 1 の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第 1 の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第 2 の電極層を形成する工程と、上記第 2 の電極層上に、振動層を形成する工程と、上記振動層の第 2 の電極層とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを含み、上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が 0 以上 20 モル% 以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して 0 を越え 30 モル% 以下過剰であるチタン酸ラントンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ラントンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記配向制御層を形成する工程は、上記第 1 の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を (100) 面又は (001) 面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を (001) 面に優先配向させる工程であるものとする。

【0063】

このことにより、請求項 8 の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0064】

請求項 19 の発明では、第 1 の電極層と配向制御層と圧電体層と第 2 の電極層とが順に積層されてなる圧電素子を備え、該圧電素子の圧電体層の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるように構成されたインクジェットヘッドの製

造方法を対象とする。

【0065】

そして、圧力室を形成するための圧力室基板上に、振動層を形成する工程と、上記振動層上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に第2の電極層を形成する工程と、上記圧力室基板に、圧力室を形成する工程とを含み、上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0066】

このことで、請求項9の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0067】

請求項20の発明は、固定部と、該固定部から所定の方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されており、該各振動部上における第2の電極層が、当該振動部を振動部の幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と、当該振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化された角速度センサの製造方法の発明である。

【0068】

そして、基板上に、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属からなる第1の電極層をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極層上に、立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御層をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御層上に、菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体層をスパッタ法により形成する工程と、上記圧電体層上に、第2の電極層を形成する工程と、上記第2の電極層をパターニングして上記駆動電極及び検出電極を形成する工程と、上記圧電体層、配向制御層及び第1の電極層をパターニングする工程と、上記基板をパターニングして上記固定部及び振動部を形成する工程とを含み、上記配向制御層は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、上記配向制御層を形成する工程は、上記第1の電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させる工程であり、上記圧電体層を形成する工程は、上記配向制御層により、該圧電体層を(001)面に優先配向させる工程であるものとする。

【0069】

こうすることで、請求項10の発明と同様の作用効果を有する角速度センサを容易に製造することができる。

【0070】

請求項21の発明は、インクジェット式記録装置の発明であり、この発明では、請求項8又は9記載のインクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、上記相対移動手段によりインクジェットヘッドが記録媒

体に対して相対移動しているときに、該インクジェットヘッドにおいて圧力室に連通するよう設けたノズル孔から該圧力室内のインクを記録媒体に吐出させて記録を行うように構成されているものとする。

#### 【0071】

この発明により、印字性能及び耐久性が極めて良好な記録装置が容易に得られる。

#### 【0072】

##### 【発明の実施の形態】

###### (実施形態1)

図1は、本発明の実施形態に係る圧電素子を示し、同図において11は、厚みが0.3mのΦ4インチシリコン(Si)ウエハからなる基板であり、この基板11上には、厚みが0.02μmであってチタン(Ti)からなる密着層12が形成されている。尚、上記基板11は、Siに限るものではなく、ガラス基板や、金属基板、セラミックス基板等であってもよい。

#### 【0073】

上記密着層12上には、厚みが0.22μmであって2.1モル%のTiを添加した白金(Pt)からなる第1の電極層14が形成されている。この第1の電極層14は(111)面配向となっている。

#### 【0074】

上記第1の電極層14上には、ランタン(La)の含有量が12モル%でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して8モル%過剰である立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型結晶構造を有するPLTからなる配向制御層15が形成されている。この配向制御層15は(100)面又は(001)面に優先配向してなり、その膜厚は0.03μmである。

#### 【0075】

上記配向制御層15上には、厚みが3μmであって菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型結晶構造を有するPZTからなる圧電体層16が形成されている。この圧電体層16は(001)面に優先配向してなる。上記PZTの組成は、正方晶と菱面体晶との境界(モルフォトロピック相境界)付近の組成(Zr/Ti=53/47)である。尚、圧電体層16におけるZr/Ti組成は、Zr/Ti=53/47に限らず、Zr/Ti=30/70~70/30であればよい。また、圧電体層16の構成材料は、PZTにSr、Nb、Al等の添加物を含有したもの等のように、PZTを主成分とする圧電材料であればよく、PMNやPZNであってもよい。さらに、膜厚は、0.5~5.0μmの範囲であればよい。

#### 【0076】

上記圧電体層16上には、厚みが0.2μmであってPtからなる第2の電極層17が形成されている。尚、第2の電極層17の材料はPtに限らず、導電性材料であればよく、膜厚は0.1~0.4μmの範囲であればよい。

#### 【0077】

そして、この圧電素子は、上記基板11上に、密着層12、第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17をスパッタ法により順次成膜して積層したものである。尚、成膜法はスパッタ法に限らず、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法(例えばCVD法等)であればよい。また、密着層12及び第2の電極層17の成膜法は、ゾル・ゲル法等であってもよい。

#### 【0078】

上記密着層12は、上記基板11と第1の電極層14との密着性を高めるためのものであって、Tiに限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら(Tiを含む)の化合物で構成してもよい。また、膜厚は0.005~1μmの範囲であればよい。この密着層12は必ずしも必要なものではなく、基板11上に第1の電極層14を直接に形成するようにしても、第1の電極層14にTiが含有されているので、基板11と第1の電極層14との密着性はかなり良好となる。

## 【0079】

上記第1の電極層14は、電極としての役割を有するだけでなく、Tiを添加したことにより、上記配向制御層15を(100)面又は(001)面に優先配向させる役割をも担っており、このTiの代わりに酸化チタンを添加してもよい。このチタン又は酸化チタンの添加量は、0を越え30モル%以下であることが好ましい。また、第1の電極層14の材料は、Pt、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属であればよく、膜厚は0.05~2μmの範囲であればよい。尚、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンは、第1の電極層14に含有したものであり、第1の電極層14の上側に積極的に設けたものではないため、上記配向制御層15側の表面から突出することは殆どなく、突出したとしてもその突出量は2nmよりも小さい。

## 【0080】

上記配向制御層15は、上記圧電体層16の結晶性及び(001)面配向性を向上させるものであって、そのために、Laを含みかつZrを含まず、鉛の含有量が化学量論組成よりも過剰なPLTとしている。尚、圧電体層16の結晶性及び配向性を向上させる観点から、Laの含有量は0を越え25モル%以下であればよく、鉛の含有量は0を越え30モル%以下過剰とする。また、配向制御層15を構成する材料は、上記PLTに限らず、このPLTにジルコニウムを含有したPLZTであってもよく、これらPLTやPLZTに、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものであってもよい。上記ジルコニウムの含有量は20モル%以下とする。マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合、そのトータル添加量は0を越え10モル%以下(いずれか一方の添加量が0であってもよい)であることが好ましい。また、配向制御層15の膜厚は0.01~0.2μmの範囲であればよい。

## 【0081】

そして、上記配向制御層15における第1の電極層14側の表面近傍部は、図2に示すように、(100)面又は(001)面配向の領域15aが、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン(第1の電極層14に酸化チタンを含有した場合には酸化チタンであるが、チタンを含有した場合でも酸化して酸化チタンになることがある)上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域15aの面積が第1の電極層14側から圧電体層16側に向かって大きくなる構造を有している。一方、第1の電極層14が(111)配向であるため、配向制御層15において第1の電極層14の表面部におけるチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域15bでは、(100)面や(001)面には配向しておらず、ここでは、(111)面配向になっている(第1の電極層14の材料によっては(111)面以外の配向になったりアモルファスになったりする)。このような(100)面や(001)面配向になつてない領域15bは、配向制御層15の第1の電極層14側の表面から最大でも20nm程度までの範囲にしか存在せず、配向制御層15の膜厚が0.02μm以上であれば、配向制御層15の圧電体層16側の表面の略全体が(100)面又は(001)面配向の領域15aとなる。

## 【0082】

上記圧電体層16は、上記配向制御層15により(001)面に優先配向されたものであり、その(001)面配向度αは90%以上となっている。

## 【0083】

尚、配向制御層15の圧電体層16側の表面全てが上記領域15aとなっている必要はなく、膜厚がかなり小さいために、(100)面及び(001)面に配向していない領域15bが部分的に存在していてもよい。このような場合であっても、配向制御層15の層厚が0.01μm以上であれば、圧電体層16側の表面の大部分は(100)面又は(001)面配向の領域となり、圧電体層16の(001)面配向度を90%以上にすることができる。

## 【0084】

次に、上記圧電素子の製造方法を説明する。

## 【0085】

すなわち、S i 基板11上に、密着層12、第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17をスパッタ法により順次成膜する。

## 【0086】

上記密着層12は、T i ターゲットを用いて、基板11を400°Cに加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得られる。

## 【0087】

上記第1の電極層14は、多元スパッタ装置を使用して、T i ターゲット及びP t ターゲットを用い、基板11を400°Cに加熱しながら1Paのアルゴンガス中において85W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。この得られた第1の電極層14における密着層12とは反対側の表面部には、チタンが島状に点在している。

## 【0088】

尚、上記第1の電極層14をスパッタ法により形成する際に使用するガスは、上記のようにアルゴンガスのみであってもよく、アルゴンと酸素との混合ガスであってもよい。アルゴンガスのみを用いた場合には、第1の電極層14の表面部のチタンは酸化されないが、アルゴンと酸素との混合ガスを用いた場合には、そのチタンが酸化されて酸化チタンとなる。特にアルゴンと酸素との混合ガスを用いる場合には、基板11の温度を650°C以下に設定することが望ましい。これは、基板11の温度が650°Cよりも高いと、チタンのみならず貴金属表面も僅かに酸化して、その上側に形成する配向制御層15の結晶性や配向性に悪影響を及ぼす可能性があるからである。

## 【0089】

上記配向制御層15は、ランタンを14モル%含有するP L Tに酸化鉛(PbO)を12モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板11の温度600°Cで、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。

## 【0090】

尚、上記配向制御層15をスパッタ法により形成する際に使用するアルゴンと酸素との混合ガスにおける酸素分圧は、0%を越え10%以下であることが好ましい。これは、酸素が全く存在しない状態では、配向制御層15の結晶性が低下する一方、酸素分圧が10%を越えると、(100)面又は(001)面の配向性が低下するからである。また、真空度は、0.05Pa以上5Pa以下であることが好ましい。これは、真空度が0.05Paよりも小さいと、配向制御層15の結晶性がばらつく一方、5Paを越えると、(100)面又は(001)面の配向性が低下するからである。

## 【0091】

また、上記配向制御層15をスパッタ法により形成する際の基板11の温度は、450°C以上750°C以下であることが望ましい。これは、基板11の温度が450°Cよりも小さいと、配向制御層15の結晶性が低下するとともに、パイロクロアが生成し易くなる一方、750°Cよりも大きいと、成膜時に、膜中に含まれるPbが蒸発することにより不足し、結晶性が低下するからである。

## 【0092】

より好ましいのは、上記酸素分圧を0.5%以上10%以下とし、かつ真空度を0.1Pa以上2Pa以下とするとともに、基板11の温度を500°C以上650°C以下にすることである。

## 【0093】

上記のように配向制御層15を形成すれば、この配向制御層15は、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に点在するチタンを核にして結晶成長し、これにより、チタン上において(100)面又は(001)面に配向し易くなる。また、このチタンが、上記の如く第1の電極層14の表面からは殆ど突出していない(突出してもその突出量は2nmよりも小さい)ので、配向制御層15は、(100)面又は(001)面により

一層配向し易くなる。一方、第1の電極層14は(111)面配向になっているため、配向制御層15において第1の電極層14の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側領域では、(100)面や(001)面配向とはならない(ここでは、(111)面配向になる)。この領域は上記結晶成長に連れて小さくなる一方、(100)面又は(001)面配向の領域は拡大する。この結果、配向制御層15における第1の電極層14側の表面近傍部は、上述の如く、第1の電極層14における配向制御層15側の表面部に位置するチタン上に存在する(100)面又は(001)面配向の領域15aと、第1の電極層14の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在しかつ(100)面や(001)面配向となつてない領域15bとを有することになり、この(100)面又は(001)面配向の領域15aは第1の電極層14側からその反対側(圧電体層16側)に向かって広くなり、配向制御層15の圧電体層16側の表面では、略全体が(100)面又は(001)面配向の領域15aとなる。そして、ジルコニウムの含有量を20モル%以下とし、ランタンの含有量が0を越え25モル%以下とすれば、配向制御層15の結晶性や配向性が格段に向上する。特にジルコニウムの含有量が少ないと、結晶成長初期にZr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難くなり、結晶性の低下が確実に抑制される。

#### 【0094】

上記圧電体層16は、PZT( $Zr/Ti = 53/47$ )の焼結体ターゲットを用い、基板11の温度610°Cで、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得られる。

#### 【0095】

尚、上記圧電体層16をスパッタ法により形成する際に使用するアルゴンと酸素との混合ガスにおける酸素分圧は、0%を越え30%以下であることが好ましい。これは、酸素が全く存在しない状態では、圧電体層16の結晶性が低下する一方、酸素分圧が30%を越えると、(001)面配向度が低下するからである。また、真空度は、0.1Pa以上1Pa以下であることが好ましい。これは、真空度が0.1Paよりも小さないと、圧電体層16の結晶性及び圧電特性がばらつく一方、1Paを越えると、(001)面配向度が低下するからである。

#### 【0096】

また、上記圧電体層16をスパッタ法により形成する際の基板11の温度は、450°C以上750°C以下であることが望ましい。これは、基板11の温度が450°Cよりも小さないと、圧電体層16の結晶性が低下するとともに、パイロクロアが生成し易くなる一方、750°Cよりも大きいと、成膜時に、膜中に含まれるPbが蒸発することにより不足し、結晶性が低下するからである。

#### 【0097】

より好ましいのは、上記酸素分圧を1%以上10%以下とし、かつ真空度を0.15Pa以上0.8Pa以下とするとともに、基板11の温度を525°C以上625°C以下とすることである。

#### 【0098】

上記のように圧電体層16を形成すれば、この圧電体層16は、上記配向制御層15の圧電体層16側の表面が(100)面又は(001)面配向となつていて、(001)面配向となり(ここでは、 $Zr/Ti = 53/47$ であることから菱面体晶系となり、この菱面体晶系の場合には、(100)面と(001)面とは同じあるため、この菱面体晶系の(100)面配向を含む)、その(001)面配向度(菱面体晶系の(100)面配向度)が90%以上となる。また、配向制御層15の結晶性が良好であるため、この圧電体層16の結晶性も良好となる。

#### 【0099】

上記第2の電極層17は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で10分間形成することにより得られる。

**【0100】**

したがって、本実施形態の圧電素子では、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、安価なシリコンの基板11上にスパッタ法により成膜することで、結晶性及び配向性が良好な圧電体層16が得られ、製造コストを低減しつつ、圧電素子の圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。また、Zr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難いので、圧電素子の耐電圧を向上させることができる。

**【0101】**

次に、具体的に実施した実施例について説明する。尚、以下の各実施例1～5においては、基板上に、密着層、第1の電極層、配向制御層、圧電体層及び第2の電極層を順に形成した構成は、上記実施形態と同じである（但し、実施例5では、密着層を形成していない）。

**【0102】****（実施例1）**

この実施例1のものは、各膜の材料、膜厚、製造方法等が上記実施形態で説明したものと同じものとした。この実施例1の圧電素子の各膜には、クラックや膜剥離は見られなかった。

**【0103】**

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べた。すなわち、X線回折法による解析から、圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度は $\alpha = 97\%$ であった。また、PZT膜の組成は、X線マイクロアナライザーによる組成分析を行った結果、ターゲット組成と同じでZr/Ti比は53/47であった。

**【0104】**

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べた。すなわち、X線回折法により解析を行った結果、Pt膜は(111)面配向を示していた。また、X線光電子分光(XPS)で表面から5nmの深さでの組成分析を行った結果、Ti量は2.1モル%であった。

**【0105】**

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べた。この配向制御層のPLT膜は(100)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側には(111)面配向になった部分が見られた。この(111)面配向になった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、X線マイクロアナライザーによる組成分析を行った結果、ランタンが12モル%含有され、Pbが8モル%過剰に含まれていた。

**【0106】**

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.2μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d31の測定を行った（圧電定数d31の測定方法については、例えば特開2001-21052号公報参照）。この100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-127pC/Nであり、ばらつきは $\sigma = 4.2\%$ であった。

**【0107】**

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.2μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定した。尚、耐電圧値は、電圧印加による電流値が1μAとなる値とした。この結果、耐電圧値の平均は118Vであり、ばらつきは $\sigma = 4.2\%$ であった。

**【0108】****（実施例2）**

この実施例2では、基板を、0.25mm厚のΦ4インチステンレス鋼(SUS304)とし、密着層には、膜厚0.01μmのタンタル(Ta)膜を、第1の電極層には、膜厚

が0.25μmであって酸化チタンを8モル%含有するPt膜を、配向制御層には、膜厚が0.03μmであって17モル%のランタンを含有しかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して6モル%過剰であるPLT膜(3モル%のマグネシウムを添加したもの)を、圧電体層には、膜厚が2.7μmであるPZT膜( $Zr/Ti = 40/60$ )を、第2の電極層には、膜厚が0.1μmのPt膜をそれぞれ用いた。

## 【0109】

上記密着層は、Taターゲットを用いて、基板を500℃に加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得た。

## 【0110】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びPtターゲットを用い、基板を400℃に加熱しながら1Paのアルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=15:1)において120W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得た。

## 【0111】

上記配向制御層は、20モル%のランタンを含有するPLTに、3モル%のマグネシウムを添加しかつ酸化鉛(PbO)を10モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度600℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で15分間形成することにより得た。

## 【0112】

上記圧電体層は、PZT( $Zr/Ti = 40/60$ )の焼結体ターゲットを用い、基板温度600℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得た。

## 【0113】

上記第2の電極層は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で形成することにより得た。

## 【0114】

この実施例2の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

## 【0115】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を、上記実施例1と同様の方法で調べたところ、圧電体層は(001)面配向正方晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(001)面配向度は $\alpha = 96\%$ であった。また、PZT膜の組成は、ターゲット組成と同じでZr/Ti比は40/60であった。

## 【0116】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、Pt膜は(111)面配向を示していた。また、酸化チタン量は8モル%であった。

## 【0117】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT膜は(001)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側には(111)面配向になった部分が見られた。この(111)面配向になった部分は、第1の電極層の表面部における酸化チタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、マグネシウムが3モル%、ランタンが17モル%含有され、Pbが6モル%過剰に含まれていた。

## 【0118】

次に、上記実施例1と同様に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより15mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.1μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d<sub>31</sub>の測定を行ったところ、100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-129pC/Nであり、ばらつきは $\sigma = 2.9\%$ であった。

## 【0119】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.1μm厚のPt膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は118Vであり、ばらつきは $\sigma = 4.8\%$ であった。

## 【0120】

## (実施例3)

この実施例3では、基板を、0.5mm厚のバリウム硼珪酸ガラス(100mm角サイズ)とし、密着層には、膜厚0.005μmのニッケル(Ni)膜を、第1の電極層には、膜厚が0.15μmであってチタンを18モル%含有するイリジウム(Ir)膜を、配向制御層には、膜厚が0.02μmであって8モル%のランタンを含有しあつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して16モル%過剰であるPLT膜(1モル%のマンガンを添加したもの)を、圧電体層には、膜厚が2.6μmであるPZT膜( $Zr/Ti = 60/40$ )を、第2の電極層には、膜厚が0.01μmのPt膜をそれぞれ用いた。

## 【0121】

上記密着層は、Niターゲットを用いて、基板を300℃に加熱しながら200Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得た。

## 【0122】

上記第1の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びIrターゲットを用い、基板を600℃に加熱しながら1Paのアルゴンガス中において160W及び200Wの高周波電力で10分間形成することにより得た。

## 【0123】

上記配向制御層は、12モル%のランタンを含有するPLTに、2モル%のマンガンを添加しあつ酸化鉛(PbO)を22モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で15分間形成することにより得た。

## 【0124】

上記圧電体層は、PZT( $Zr/Ti = 60/40$ )の焼結体ターゲットを用い、基板温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力260Wの条件で3時間形成することにより得た。

## 【0125】

上記第2の電極層は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で形成することにより得た。

## 【0126】

この実施例3の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

## 【0127】

そして、第2の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度は $\alpha = 95\%$ であった。また、PZT膜の組成は、ターゲット組成と同じで $Zr/Ti$ 比は60/40であった。

## 【0128】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、Ir膜は(111)面配向を示していた。また、Ti量は18モル%であった。

## 【0129】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT膜は(100)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側にはアモルファスになった部分が見られた。このアモルファスになった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられ

る。また、マンガンが 1 モル%、ランタンが 8 モル% 含有され、Pb が 16 モル% 過剰に含まれていた。

【0130】

次に、第 2 の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより 15 mm × 2 mm に切り出したカンチレバーを 100 個作製し、0.01 μm 厚の第 2 の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数 d31 の測定を行ったところ、100 個のカンチレバーの圧電定数の平均値は -122 pC/N であり、ばらつきは  $\sigma = 3.6\%$  であった。

【0131】

続いて、上記圧電素子の第 2 の電極層を、1 mm 角で 0.01 μm 厚の Pt 膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて 10 mm 間隔で 65 個形成し、それぞれの第 2 の電極層と第 1 の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は 115 V であり、ばらつきは  $\sigma = 5.2\%$  であった。

【0132】

(実施例 4)

この実施例 4 では、基板を、0.5 mm 厚の φ4 インチシリコンウエハとし、密着層には、膜厚 0.01 μm のチタン膜を、第 1 の電極層には、膜厚が 0.25 μm であって酸化チタンを 5 モル% 含有する Ir 膜を、配向制御層には、膜厚が 0.05 μm であって 10 モル% のランタンを含有しかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して 10 モル% 過剰である PLT 膜を、圧電体層には、膜厚が 3.2 μm である PZT 膜 (Zr/Ti = 52/48) を、第 2 の電極層には、膜厚が 0.01 μm の Pt 膜をそれぞれ用いた。

【0133】

上記密着層は、Ti ターゲットを用いて、基板を 500 °C に加熱しながら 100 W の高周波電力を印加し、1 Pa のアルゴンガス中で、1 分間形成することにより得た。

【0134】

上記第 1 の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Ti ターゲット及び Ir ターゲットを用い、基板を 400 °C に加熱しながら 1 Pa のアルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 10 : 1) において 90 W 及び 200 W の高周波電力で 12 分間形成することにより得た。

【0135】

上記配向制御層は、10 モル% のランタンを含有する PLT に酸化鉛 (PbO) を 14 モル% 過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度 600 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 15 : 1) において、真空度 0.84 Pa、高周波電力 300 W の条件で 20 分間形成することにより得た。

【0136】

上記圧電体層は、PZT (Zr/Ti = 52/48) の焼結体ターゲットを用い、基板温度 620 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1) において、真空度 0.4 Pa、高周波電力 270 W の条件で 3 時間形成することにより得た。

【0137】

上記第 2 の電極層は、Pt ターゲットを用いて、室温において 1 Pa のアルゴンガス中 200 W の高周波電力で形成することにより得た。

【0138】

この実施例 4 の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

【0139】

そして、第 2 の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は (100) 面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100) 面配向度は  $\alpha = 99\%$  であった。また、PZT 膜の組成は、ターゲット組成と同じで Zr/Ti 比は 52/48 であった。

【0140】

続いて、配向制御層を形成する前の第 1 の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ

、 $I_r$  膜は (111) 面配向を示していた。また、酸化チタン量は 5 モル% であった。

【0141】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、PLT 膜は (100) 面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第 1 の電極層側にはアモルファスになった部分が見られた。このアモルファスになった部分は、第 1 の電極層の表面部における酸化チタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、ランタンが 10 モル% 含有され、Pb が 10 モル% 過剰に含まれていた。

【0142】

次に、第 2 の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより 15 mm × 2 mm に切り出したカンチレバーを 100 個作製し、0.01  $\mu\text{m}$  厚の第 2 の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数  $d_{31}$  の測定を行ったところ、100 個のカンチレバーの圧電定数の平均値は  $-141 \text{ pC/N}$  であり、ばらつきは  $\sigma = 2.4\%$  であった。

【0143】

続いて、上記圧電素子の第 2 の電極層を、1 mm 角で 0.01  $\mu\text{m}$  厚の Pt 膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて 10 mm 間隔で 65 個形成し、それぞれの第 2 の電極層と第 1 の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は 122 V であり、ばらつきは  $\sigma = 4.1\%$  であった。

【0144】

(実施例 5)

この実施例 5 では、基板を、0.3 mm 厚の  $\phi 4$  インチシリコンウェハとし、密着層をなくして、基板に第 1 の電極層を直接形成するとともに、この第 1 の電極層には、膜厚が 0.22  $\mu\text{m}$  であってチタンを 2.1 モル% 含有する Pt 膜を、配向制御層には、膜厚が 0.03  $\mu\text{m}$  であって 12 モル% のランタンと 15 モル% のジルコニウムとを含有しつつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して 18 モル% 過剰である PLZT 膜 (3 モル% のマグネシウムを添加したもの) を、圧電体層には、膜厚が 3  $\mu\text{m}$  である PZT 膜 ( $Zr/Ti = 53/47$ ) を、第 2 の電極層には、膜厚が 0.2  $\mu\text{m}$  の Pt 膜をそれぞれ用いた。

【0145】

上記第 1 の電極層は、多元スパッタ装置を使用して、Ti ターゲット及び Pt ターゲットを用い、基板を 400 °C に加熱しながら 1 Pa のアルゴンガス中において 85 W 及び 200 W の高周波電力で 12 分間形成することにより得た。

【0146】

上記配向制御層は、14 モル% のランタンと 15 モル% のジルコニウムとを含有する PLZT に、3 モル% のマグネシウムを添加しつつ酸化鉛 (PbO) を 24 モル% 過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板温度 600 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1) において、真空度 0.8 Pa、高周波電力 300 W の条件で 12 分間形成することにより得た。

【0147】

上記圧電体層は、PZT ( $Zr/Ti = 53/47$ ) の焼結体ターゲットを用い、基板温度 610 °C で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中 (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 19 : 1) において、真空度 0.3 Pa、高周波電力 250 W の条件で 3 時間形成することにより得た。

【0148】

上記第 2 の電極層は、Pt ターゲットを用いて、室温において 1 Pa のアルゴンガス中 200 W の高周波電力で形成することにより得た。

【0149】

この実施例 5 の圧電素子の各膜にも、クラックや膜剥離は見られなかった。

【0150】

そして、第 2 の電極層を形成する前の圧電体層の結晶配向性や膜組成を調べたところ、圧電体層は (100) 面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100) 面配向度は  $\alpha = 98\%$  であった。また、PZT 膜の組成は、ターゲット組成と同じで  $Zr/Ti = 53/47$  である。

i 比は 5.3 / 4.7 であった。

【0151】

続いて、配向制御層を形成する前の第1の電極層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、P<sub>t</sub>膜は(111)面配向を示していた。また、チタン量は2.1モル%であった。

【0152】

次いで、圧電体層を形成する前の配向制御層の結晶配向性及び膜組成を調べたところ、P<sub>L</sub>T膜は(100)面配向ペロブスカイト型結晶構造を示していた。尚、配向制御層の第1の電極層側には(111)面配向になった部分が見られた。この(111)面配向になった部分は、第1の電極層の表面部におけるチタンが存在しない部分の上側に存在すると考えられる。また、マグネシウムが3モル%、ランタンが1.2モル%含有され、P<sub>b</sub>が1.8モル%過剰に含まれていた。

【0153】

次に、第2の電極層を形成する前の状態のものを用いて、ダイシングにより1.5mm×2mmに切り出したカンチレバーを100個作製し、0.2μm厚の第2の電極層をスパッタ法により形成して、圧電定数d<sub>31</sub>の測定を行ったところ、100個のカンチレバーの圧電定数の平均値は-130pC/Nであり、ばらつきはσ=4.12%であった。

【0154】

続いて、上記圧電素子の第2の電極層を、1mm角で0.2μm厚のP<sub>t</sub>膜としてスパッタ法によりメタルマスクを用いて10mm間隔で65個形成し、それぞれの第2の電極層と第1の電極層との間に電圧を印加して耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は120Vであり、ばらつきはσ=4.0%であった。

【0155】

(比較例)

この比較例のものは、上記実施例1のものに対して配向制御層を設けない点のみが異なるものであり、基板上に、密着層、第1の電極層、圧電体層及び第2の電極層を順に形成した構成である。

【0156】

この比較例の圧電素子における圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度はα=31%であった。

【0157】

また、上記実施例1と同様にして圧電定数d<sub>31</sub>の測定を行ったところ、圧電定数の平均値は-72pC/Nであり、ばらつきはσ=11.5%であった。

【0158】

さらに、上記実施例1と同様にして耐電圧を測定したところ、耐電圧値の平均は65Vであり、ばらつきはσ=14.5%であった。

【0159】

したがって、上記実施例1のような配向制御層を設けるだけで、圧電体層の結晶性や配向性を向上させることができ、圧電素子の圧電特性や耐電圧を向上できることが判る。

【0160】

(実施例6)

この実施例6のものは、上記実施例1とは配向制御層の材料のみが異なる(配向制御層のスパッタ条件も実施例1と同じ)。すなわち、この配向制御層は、Laを含有していないチタン酸鉛(P<sub>T</sub>)からなり、その鉛の含有量は化学量論組成と比較して過剰とはしていない。

【0161】

この実施例6の圧電素子における圧電体層は(100)面配向菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造を示し、(100)面配向度はα=41%であった。また、圧電定数の平均値は-82pC/Nであり、ばらつきはσ=9.2%であった。さらに、耐電圧値の平均は82Vであり、ばらつきはσ=12.1%であった。

【0162】

したがって、このような配向制御層であっても、上記比較例のものに比べると、圧電体層の配向性は向上し、圧電定数や耐電圧を向上できることが判る。

【0163】

また、上記実施例1と比較して判るように、配向制御層にランタンを含有し、Pb過剰とすれば、圧電体層の配向性を格段に向上させ得ることが判る。

【0164】

(実施形態2)

図3は、本発明の実施形態に係るインクジェットヘッドの全体構成を示し、図4はその要部の構成を示す。図3及び図4において、Aは、圧力室部材であって、この圧力室部材Aには、その厚み方向(上下方向)に貫通する圧力室開口部101が形成されている。Bは、上記圧力室開口部101の上端開口を覆うように配置されたアクチュエータ部であり、Cは、圧力室開口部101の下端開口を覆うように配置されたインク流路部材である。上記圧力室部材Aの圧力室開口部101は、その上下にそれぞれ位置する上記アクチュエータ部B及びインク流路部材Cにより閉塞されることで圧力室102とされている。

【0165】

上記アクチュエータ部Bは、上記各圧力室102の略真上に位置する第1の電極層103(個別電極)を有し、これら圧力室102及び第1の電極層103は、図3から判るように、千鳥状に多数配列されている。

【0166】

上記インク流路部材Cは、インク供給方向に並ぶ圧力室102間で共用する共通液室105と、この共通液室105のインクを上記圧力室102に供給するための供給口106と、圧力室102内のインクを吐出させるためのインク流路107とを有している。

【0167】

Dは、ノズル板であって、このノズル板Dには、上記インク流路107に連通するノズル孔108が形成されている。また、EはICチップであって、このICチップから上記各個別電極103に対してボンディングワイヤBWを介して電圧をそれぞれ供給するようになっている。

【0168】

次に、上記アクチュエータ部Bの構成を図5に基づいて説明する。この図5は、図3に示したインク供給方向とは直交する方向の断面図である。同図では、上記直交方向に並ぶ4個の圧力室102を持つ圧力室部材Aが参照的に描かれている。このアクチュエータ部Bは、上記の如く各圧力室102の略真上にそれぞれ位置する第1の電極層103と、この各第1の電極層103上(同図では下側)に設けられた配向制御層104と、この配向制御層104上(同下側)に設けられた圧電体層110と、この圧電体層110上(同下側)に設けられ、全圧電体層110に共通となる第2の電極層112(共通電極)と、この第2の電極層112上(同下側)に設けられ、上記圧電体層110の圧電効果により層厚方向に変位し振動する振動層111と、この振動層111上(同下側)に設けられ、各圧力室102の相互を区画する区画壁102aの上方に位置する中間層113(縦壁)とを有しており、上記第1の電極層103、配向制御層104、圧電体層110及び第2の電極層112は、これらが順に積層されてなる圧電素子を構成することになる。また、振動層111は、この圧電素子の第2の電極層112側の面に設けられていることになる。

【0169】

尚、図5中、114は圧力室部材Aとアクチュエータ部Bとを接着する接着剤であり、上記各中間層113は、この接着剤114を用いた接着時に、その一部の接着剤114が区画壁102aの外方にはみ出した場合でも、この接着剤114が振動層111に付着しないで振動層111が所期通りの変位及び振動を起こすように、圧力室102の上面と振動層111の下面との距離を拡げる役割を有している。このようにアクチュエータ部Bの振動層111における第2の電極層112とは反対側面に中間層113を介して圧力室部材Aを接合するのが好ましいが、振動層111における第2の電極層112とは反対側面に直接圧力室部材Aを接合するようにしてもよい。

## 【0170】

上記第1の電極層103、配向制御層104、圧電体層110及び第2の電極層112の各構成材料は、上記実施形態1で説明した第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17とそれぞれ同様である（構成元素の含有量が異なるものもある）。また、配向制御層104及び圧電体層110の構造も、配向制御層15及び圧電体層16とそれぞれ同様であり、配向制御層104における第1の電極層103側の表面近傍部は、（100）面又は（001）面配向の領域が第1の電極層103における配向制御層104側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層103側から圧電体層110側に向かって大きくなる構造を有している。

## 【0171】

次に、図3のICチップEを除くインクジェットヘッド、つまり図4に示す上記圧力室部材A、アクチュエータ部B、インク流路部材C及びノズル板Dよりなるインクジェットヘッドの製造方法を図6～図10に基いて説明する。

## 【0172】

図6（a）に示すように、基板120上に、順次、密着層121、第1の電極層103、配向制御層104、圧電体層110、第2の電極層112、振動層111、上記中間層113をスパッタ法により成膜して、積層する。尚、上記密着層121は、上記実施形態1で説明した密着層12と同様であって、基板120と第1の電極層103との密着性を高めるために基板120と第1の電極層103との間に形成する（必ずしも密着層121を形成する必要はない）。この密着層121は、後述の如く、基板120と同様に除去する。また、振動層111の材料にはCrを、中間層113にはTiをそれぞれ使用する。

## 【0173】

上記基板120には、18mm角に切断したSi基板を用いる。この基板120は、Siに限るものではなく、ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい。また、基板サイズも18mm角に限るものではなく、Si基板であれば、Φ2～10インチのウエハであってもよい。

## 【0174】

上記密着層121は、Tiターゲットを用いて、基板120を400℃に加熱しながら100Wの高周波電力を印加し、1Paのアルゴンガス中で、1分間形成することにより得られる。この密着層121の膜厚は0.02μmとなる。尚、密着層121の材料は、Tiに限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら（Tiを含む）の化合物であってもよい。また、膜厚は0.005～0.2μmの範囲であればよい。

## 【0175】

上記第1の電極層103は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びPtターゲットを用い、基板120を600℃に加熱しながら1Paのアルゴンガス中において85W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。この第1の電極層103の膜厚は0.2μmとなり、（111）面に配向する。また、Tiの含有量は2.5モル%である。この第1の電極層103も、上記実施形態1における第1の電極層14と同様に、Pt、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属に、チタン又は酸化チタンを添加したもの（添加量は0を越え30モル%以下であることが好ましい）であればよく、膜厚は0.05～2μmの範囲であればよい。

## 【0176】

上記配向制御層104は、ランタンを10モル%含有するPLTに酸化鉛（PbO）を15モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板120の温度600℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1）において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。この得られたチタン酸ランタン鉛膜は、ランタンを10モル%含みかつ鉛を化学組成量論組成よりも10%過剰に含むペロブスカイト型結晶構造であって、第1の電極層103における配向制御層104側の表面部に位置するチタン上において（100）面又は（001）面に

配向しており、この(100)面又は(001)面配向の領域は第1の電極層103側からその反対側(圧電体層110側)に向かって拡大する。一方、配向制御層104において第1の電極層103の表面部のチタン又は酸化チタンが存在しない部分の上側領域は、(100)面や(001)面配向とはならないが、この領域は圧電体層110側に向かって小さくなる。そして、ここでは、配向制御層104の膜厚が0.02μmとなるため、圧電体層110側の表面は略全体が(100)面又は(001)面に配向した領域となる。

#### 【0177】

尚、上記実施形態1における配向制御層15と同様に、上記配向制御層104のLaの含有量は0を越え25モル%以下であればよく、鉛の含有量は0を越え30モル%以下過剰とする。また、配向制御層104を構成する材料は、PLTにジルコニウムを含有したPZT(ジルコニウムの含有量は20モル%以下とする)であってもよく、PLTやPLZTに、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したもの(マグネシウム及びマンガンの添加量は0を越え10モル%以下であることが好ましい)であってもよい。また、配向制御層104の膜厚は0.01~0.2μmの範囲であればよい。

#### 【0178】

上記圧電体層110は、PZT( $Zr/Ti = 52/48$ )の焼結体ターゲットを用い、基板120の温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=15:1)において、真空中0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得られる。この得られたPZT膜は、菱面体晶系ペロブスカイト型結晶構造で(100)面配向となる。また、圧電体層110の膜厚は3.1μmとなる。尚、この圧電体層110のZr/Ti組成は、Zr/Ti=30/70~70/30であればよく、膜厚は、1~5μmの範囲であればよい。また、圧電体層110の構成材料は、PZTにSr、Nb、Al等の添加物を含有したもの等のように、PZTを主成分とする圧電材料であればよく、PMNやPZNであってもよい。

#### 【0179】

上記第2の電極層112は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で10分間形成することにより得られる。この第2の電極層112の膜厚は0.2μmとなる。尚、第2の電極層112の材料はPtに限らず、導電性材料であればよく、膜厚は0.1~0.4μmの範囲であればよい。

#### 【0180】

上記振動層111は、Crターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で6時間形成することにより得られる。この振動層111の膜厚は3μmとなる。この振動層111の材料は、Crに限らず、ニッケル、アルミニウム、タンタル、タンゲステン、シリコン又はこれらの酸化物若しくは窒化物(例えば二酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化シリコン)等であってもよい。また、振動層111の膜厚は2~5μmであればよい。

#### 【0181】

上記中間層113は、Tiターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で5時間形成することにより得られる。この中間層113の膜厚は5μmとなる。この中間層113の材料は、Tiに限らず、Cr等の導電性金属であればよい。また、中間層113の膜厚は3~10μmであればよい。

#### 【0182】

一方、図6(b)に示すように、圧力室部材Aを形成する。この圧力室部材Aは、上記Si基板120よりも大きいサイズ、例えば4インチウエハーのシリコン基板130(図11参照)を使用して形成される。具体的には、先ず、シリコン基板130(圧力室部材用)に対して複数の圧力室用開口部101をパターンニングする。このパターンニングは、同図(b)から判るように、4つの圧力室用開口部101を1組として、各組を区画する区画壁102bは、各組内の圧力室用開口部101を区画する区画壁102aの幅の約2倍の幅の厚幅に設定される。その後、上記パターンニングされたシリコン基板130をケ

ミカルエッティング又はドライエッティング等で加工して、各組で4個の圧力室用開口部101を形成し、圧力室部材Aを得る。

【0183】

その後は、上記成膜後のシリコン基板120（成膜用）と前記圧力室部材Aとを接着剤を用いて接着する。この接着剤の形成は電着による。すなわち、先ず、同図（c）に示すように、圧力室部材A側の接着面として、圧力室の区画壁102a、102bの上面に接着剤114を電着により付着させる。具体的には、図示しないが、上記区画壁102a、102bの上面に、下地電極膜として、光が透過する程度に薄い数百ÅのNi薄膜をスパッタ法により形成し、その後、上記Ni薄膜上に、パターニングされた接着樹脂剤114を形成する。この際、電着液としては、アクリル樹脂系水分散液に0～50重量部の純水を加え、良く攪拌混合した溶液を使用する。Ni薄膜の膜厚を光が透過するほど薄く設定するのは、シリコン基板130（圧力室部材用）に接着樹脂が完全に付着したことを容易に視認できるようにするためである。電着条件は、実験によると、液温約25℃、直流電圧30V、通電時間60秒が好適であり、この条件下で約3～10μmのアクリル樹脂を、シリコン基板130（圧力室部材用）のNi薄膜上に電着樹脂形成する。

【0184】

そして、図7（a）に示すように、上記積層されたSi基板120（成膜用）と圧力室部材Aとを、上記電着された接着剤114を用いて接着する。この接着は、基板120（成膜用）に成膜された中間層113を基板側接着面として行う。また、Si基板120（成膜用）は18mmのサイズであり、圧力室部材Aを形成するSi基板130は4インチサイズと大きいため、図11に示すように、複数（同図では14個）のSi基板120（成膜用）を1個の圧力室部材A（Si基板130）に貼り付ける。この貼り付けは、図7（a）に示すように、各Si基板120（成膜用）の中心が圧力室部材Aの厚幅の区画壁102bの中心に位置するように位置付けられた状態で行われる。この貼り付け後、圧力室部材AをSi基板120（成膜用）側に押圧、密着させて、両者の接着を液密性高くする。さらに、上記接着したSi基板120（成膜用）及び圧力室部材Aを加熱炉において徐々に昇温して、上記接着剤114を完全に硬化させる。続いて、プラズマ処理を行って、上記接着剤114のうち、はみ出した断片を除去する。

【0185】

尚、図7（a）では、成膜後のSi基板120（成膜用）と圧力室部材Aとを接着したが、圧力室用開口部101を形成しない段階のSi基板130（圧力室部材用）を上記成膜後のSi基板120（成膜用）と接着してもよい。

【0186】

その後は、図7（b）に示すように、圧力室部材Aの各区画壁102a、102bをマスクとして中間層113をエッティングして所定形状に仕上げる（上記各区画壁102a、102bに連続する形状（縦壁）とする）。次いで、図8（a）に示すように、Si基板120（成膜用）及び密着層121をエッティングにより除去する。

【0187】

続いて、図8（b）に示すように、上記圧力室部材A上に位置する第1の電極層103について、フォトリソグラフィー技術を用いてエッティングして、各圧力室102毎に個別化する。そして、図9（a）に示すように、フォトリソグラフィー技術を用いて配向制御層104と圧電体層110とをエッティングして第1の電極層103と同様の形状に個別化する。これらエッティング後の第1の電極層103、配向制御層104及び圧電体層110は、圧力室102の各々の上方に位置し、かつ第1の電極層103、配向制御層104及び圧電体層110の幅方向の中心が、対応する圧力室102の幅方向の中心に対し高精度に一致するように形成される。このように第1の電極層103、配向制御層104及び圧電体層110を各圧力室102毎に個別化した後、図9（b）に示すように、シリコン基板130（圧力室部材用）を各厚幅の区画壁102bの部分で切断して、4つの圧力室102を持つ圧力室部材Aとその上面に固着されたアクチュエータ部Bとが4組完成する。

【0188】

続いて、図10(a)に示すように、インク流路部材Cに共通液室105、供給口106及びインク流路107を形成するとともに、ノズル板Dにノズル孔108を形成する。次いで、同図(b)に示すように、上記インク流路部材Cとノズル板Dとを接着剤109を用いて接着する。

#### 【0189】

その後、同図(c)に示すように、圧力室部材Aの下端面又はインク流路部材Cの上端面に接着剤(図示せず)を転写し、圧力室部材Aとインク流路部材Cとのアライメント調整を行って、この両者を上記接着剤により接着する。以上により、同図(d)に示すように、圧力室部材A、アクチュエータ部B、インク流路部材C及びノズル板Dを持つインクジェットヘッドが完成する。

#### 【0190】

上記のようにして得られたインクジェットヘッドの第1及び第2電極層103, 112間に所定電圧を印加すると、圧電体層110の圧電効果により振動層111における各圧力室102に対応する部分が層厚方向に変位して、圧力室102内のインクが該圧力室102に連通するノズル孔108から吐出されることになる。そして、上記電圧印加時の振動層111における各圧力室102に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは $\sigma = 1.8\%$ であった。また、周波数が20kHzの20V交流電圧を10日間印加し続けたが、インクの吐出不良は全くなく、吐出性能の低下は見られなかった。

#### 【0191】

一方、上記本発明のインクジェットヘッドに対して配向制御層104を設けない点のみが異なるインクジェットヘッドを作製し、このインクジェットヘッドの第1及び第2電極層103, 112間に所定電圧を印加して、振動層111における各圧力室102に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは $\sigma = 7.2\%$ であった。また、周波数が20kHzの20V交流電圧を10日間印加し続けたところ、全圧力室102のうちの約30%の圧力室102に対応する部分でインク吐出不良が発生した。これは、インクの詰まり等ではないことから、アクチュエータ部B(圧電素子)の耐久性が低いと考えられる。

#### 【0192】

したがって、本実施形態のインクジェットヘッドは、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れていることが判る。

#### 【0193】

##### (実施形態3)

図12は、本発明の実施形態に係る他のインクジェットヘッドの主要部を示し、上記実施形態2のインクジェットヘッドのように基板を成膜用と圧力室部材用とに別個に用いないで、成膜用と圧力室部材用とを兼用するようにしたものである。

#### 【0194】

具体的には、圧力室402がエッチング加工により形成された圧力室基板401(圧力室部材)上に、振動層403、密着層404、第1の電極層406(共通電極)、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409(個別電極)が順に積層されている。上記第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409は、これらが順に積層されてなる圧電素子を構成することになる。また、振動層403は、この圧電素子の第1の電極層406側の面に密着層404を介して設けられていることになる。この密着層404は、振動層403と第1の電極層406との密着性を高めるものであり、上記実施形態2における密着層121と同様になくてもよい。上記密着層404、第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409の各構成材料は、上記実施形態2で説明した密着層121、第1の電極層103、配向制御層104、圧電体層110及び第2の電極層112とそれぞれ同様である。また、配向制御層407及び圧電体層408の構造も、配向制御層104及び圧電体層110とそれぞれ同様であり、配向制御層407における第1の電極層406側の表面近傍部は、(100

) 面又は(001)面配向の領域が第1の電極層406における配向制御層407側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層406側から圧電体層408側に向かって大きくなる構造を有している。

#### 【0195】

上記圧力室基板401は、Φ4インチで厚さ200μmのSi基板を用いる。この実施形態でも、Siに限るものではなく、ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい。

#### 【0196】

上記振動層403は、この実施形態では、膜厚が2.8μmであって二酸化シリコンからなる。尚、この振動層403の材料は、二酸化シリコンに限らず、上記実施形態2で説明した材料(ニッケルやクロム等の単体又はその酸化物若しくは窒化物)であってもよい。また、振動層111の膜厚は0.5~10μmであればよい。

#### 【0197】

次に、上記インクジェットヘッドの製造方法について図13を参照しながら説明する。

#### 【0198】

すなわち、先ず、図13(a)に示すように、圧力室402が形成されていない圧力室基板401に、振動層403、密着層404、第1の電極層406、配向制御層407、圧電体層408及び第2の電極層409をスパッタ法により順次形成する。

#### 【0199】

上記振動層403は、二酸化シリコン焼結体のターゲットを用いて、圧力室基板401の加熱は行わないで室温において、300Wの高周波電力を印加して、0.4Paのアルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=5:25)で、8時間形成することにより得られる。尚、この振動層403の成膜法としては、スパッタ法に限らず、熱CVD法、プラズマCVD法、ゾル・ゲル法等であってもよく、圧力室基板401の熱酸化処理で形成する方法であってもよい。

#### 【0200】

上記密着層404は、Tiターゲットを用いて、圧力室基板401を400℃に加熱しながら、100Wの高周波電力を印加して、1Paのアルゴンガス中で、1分間加熱することにより得られる。この密着層404の膜厚は0.03μmとなる。尚、密着層404の材料は、Tiに限らず、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル若しくはクロム又はそれら(Tiを含む)の化合物であってもよい。また、膜厚は0.005~0.1μmの範囲であればよい。

#### 【0201】

上記第1の電極層406は、多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びPtターゲットを用い、圧力室基板401を600℃に加熱しながら1Paのアルゴンガス中において85W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。この第1の電極層406の膜厚は0.2μmとなり、(111)面に配向する。また、Tiの含有量は2.5モル%である。この第1の電極層406も、上記実施形態1における第1の電極層14と同様に、Pt、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属に、チタン又は酸化チタンを添加したもの(添加量は0を越え30モル%以下であることが好ましい)であればよく、膜厚は0.05~2μmの範囲であればよい。

#### 【0202】

上記配向制御層407は、ランタンを10モル%含有するPLTに酸化鉛(PbO)を15モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、圧力室基板401の温度620℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。この得られたチタン酸ランタン鉛膜は、上記実施形態2における配向制御層104と同じである。

#### 【0203】

尚、上記実施形態1における配向制御層407と同様に、上記配向制御層407のLaの含有量は0を越え25モル%以下であればよく、鉛の含有量は0を越え30モル%以下過剰とする。また、配向制御層407を構成する材料は、PLTにジルコニウムを含有したPLZT（ジルコニウムの含有量は20モル%以下とする）であってもよく、PLTやPLZTに、マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したもの（マグネシウム及びマンガンの添加量は0を越え10モル%以下であることが好ましい）であってもよい。また、配向制御層407の膜厚は0.01～0.2μmの範囲であればよい。

#### 【0204】

上記圧電体層408は、PZT（Zr/Ti = 52/48）の焼結体ターゲットを用い、圧力室基板401の温度580℃で、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub> = 15:1）において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得られる。この得られたPZT膜は、上記実施形態2における圧電体層110と同じである。尚、圧電体層408のZr/Ti組成は、Zr/Ti = 30/70～70/30であればよく、膜厚は、1～5μmの範囲であればよい。また、圧電体層408の構成材料は、PZTにSr、Nb、Al等の添加物を含有したもの等のように、PZTを主成分とする圧電材料であればよく、PMNやPZNであってもよい。

#### 【0205】

上記第2の電極層409は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中200Wの高周波電力で10分間形成することにより得られる。この第2の電極層409の膜厚は0.2μmとなる。尚、第2の電極層409の材料はPtに限らず、導電性材料であればよく、膜厚は0.1～0.4μmの範囲であればよい。

#### 【0206】

次いで、上記第2の電極層409上に、レジストをスピンドルコートにより塗布し、圧力室402が形成されるべき位置に合わせて露光・現像を行ってパターニングする。そして、第2の電極層409、圧電体層408及び配向制御層407をエッチングして個別化する。このエッチングは、アルゴンとフッ素元素を含む有機ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングを行う。

#### 【0207】

続いて、図13(b)に示すように、圧力室基板401に圧力室402を形成する。この圧力室402の形成は、六フッ化硫黄ガス、フッ素元素を含む有機ガス又はこれらの混合ガスを使用した異方性ドライエッチングで行う。つまり、圧力室基板401の上記各膜を形成した面とは反対側の面における側壁413となる部分にエッチングマスクを形成して、異方性ドライエッチングにより圧力室402を形成する。

#### 【0208】

そして、予めノズル孔410を形成したノズル板412を、接着剤を用いて圧力室基板401の上記各膜を形成した面とは反対側の面に接合することにより、インクジェットヘッドが完成する。上記ノズル孔410は、リゾグラフィ法、レーザー加工法、放電加工法等により、ノズル板412の所定位置に開口する。そして、ノズル板412を圧力室基板401に接合する際には、各ノズル孔410が圧力室402に対応して配置されるように位置合わせを行う。

#### 【0209】

上記のようにして得られたインクジェットヘッドの第1及び第2電極層406、409間に所定電圧を印加して、振動層403における各圧力室402に対応する部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のはらつきはσ = 1.8%であった。また、周波数が20kHzの20V交流電圧を10日間印加し続けたが、インクの吐出不良は全くなく、吐出性能の低下は見られなかった。

#### 【0210】

一方、上記本発明のインクジェットヘッドに対して配向制御層407を設けない点のみが異なるインクジェットヘッドを作製し、このインクジェットヘッドの第1及び第2電極層406、409間に所定電圧を印加して、振動層403における各圧力室402に対応す

る部分の層厚方向の変位量を測定したところ、その変位量のばらつきは  $\sigma = 5.8\%$  であった。また、周波数が 20 kHz の 20 V 交流電圧を 10 日間印加し続けたところ、全圧力室 402 のうちの約 25% の圧力室 402 に対応する部分でインク吐出不良が発生した。これは、インクの詰まり等ではないことから、アクチュエータ部（圧電素子）の耐久性が低いと考えられる。

#### 【0211】

したがって、本実施形態のインクジェットヘッドは、上記実施形態 2 のインクジェットヘッドと同様に、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れていることが判る。

#### 【0212】

##### （実施形態 4）

図 14 は、本発明の実施形態に係るインクジェット式記録装置 27 を示し、このインクジェット式記録装置 27 は、上記実施形態 2 又は 3 で説明したものと同様のインクジェットヘッド 28 を備えている。このインクジェットヘッド 28 において圧力室（上記実施形態 2 における圧力室 102 や実施形態 3 における圧力室 402）に連通するように設けたノズル孔（上記実施形態 2 におけるノズル孔 108 や実施形態 3 におけるノズル孔 410）から該圧力室内のインクを記録媒体 29（記録紙等）に吐出させて記録を行うように構成されている。

#### 【0213】

上記インクジェットヘッド 28 は、主走査方向 X に延びるキャリッジ軸 30 に設けられたキャリッジ 31 に搭載されていて、このキャリッジ 31 がキャリッジ軸 30 に沿って往復動するのに応じて主走査方向 X に往復動するように構成されている。このことで、キャリッジ 31 は、インクジェットヘッド 28 と記録媒体 29 とを主走査方向 X に相対移動させる相対移動手段を構成することになる。

#### 【0214】

また、このインクジェット式記録装置 27 は、上記記録媒体 29 をインクジェットヘッド 28 の主走査方向 X（幅方向）と略垂直方向の副走査方向 Y に移動させる複数のローラ 32 を備えている。このことで、複数のローラ 32 は、インクジェットヘッド 28 と記録媒体 29 とを副走査方向 Y に相対移動させる相対移動手段を構成することになる。尚、図 14 中、Z は上下方向である。

#### 【0215】

そして、インクジェットヘッド 28 がキャリッジ 31 により主走査方向 X に移動しているときに、インクジェットヘッド 28 のノズル孔からインクを記録媒体 29 に吐出させ、この一走査の記録が終了すると、上記ローラ 32 により記録媒体 29 を所定量移動させて次の走査の記録を行う。

#### 【0216】

したがって、このインクジェット式記録装置 27 は、上記実施形態 2 又は 3 と同様のインクジェットヘッド 28 を備えているので、良好な印字性能及び耐久性を有している。

#### 【0217】

##### （実施形態 5）

図 15 及び図 16 は、本発明の実施形態に係る角速度センサを示し、この角速度センサは、音叉型のものであって、車両に搭載されるナビゲーション装置等に好適に用いられるものである。

#### 【0218】

上記角速度センサは、厚み 0.3 mm のシリコンウエハからなる基板 500 を備えている（ガラス基板や金属基板、セラミック基板であってもよい）。この基板 500 は、固定部 500a と、該固定部 500a から所定の方向（検出する角速度の回転中心軸が延びる方向；本実施形態では、図 15 に示す y 方向）に延びる一対の振動部 500b とを有している。これら固定部 500a 及び一対の振動部 500b は、基板 500 の厚み方向（図 15 に示す z 方向）から見て音叉状をなしており、一対の振動部 500b は音叉のアーム部に相当していて、振動部 500b の幅方向に並んだ状態で互いに平行に延びている。

## 【0219】

上記基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部側の部分上には、第1の電極層503と配向制御層504と圧電体層505と第2の電極層506とが順に積層されている。尚、この角速度センサにおいても、上記基板500と第1の電極層503との間に、上記実施形態1における圧電素子と同様に、密着層を設けることが好ましい。

## 【0220】

上記第1の電極層503、配向制御層504、圧電体層505及び第2の電極層506の各構成材料及び厚みは、上記実施形態1で説明した第1の電極層14、配向制御層15、圧電体層16及び第2の電極層17とそれぞれ同様である。また、配向制御層504及び圧電体層505の構造も、配向制御層15及び圧電体層16とそれぞれ同様であり、配向制御層504における第1の電極層503側の表面近傍部は、(100)面又は(001)面配向の領域が第1の電極層503における配向制御層504側の表面部に位置するチタン上に存在していて層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層503側から圧電体層505側に向かって大きくなる構造を有している。

## 【0221】

上記第2の電極層506は、上記各振動部500b上において、当該振動部500bを振動部500bの幅方向(図15に示すx方向)に振動させるための2つの駆動電極507と、当該振動部500bの厚み方向(z方向)の変形(たわみ)を検出するための1つの検出電極508とにパターン化されている。

## 【0222】

上記2つの駆動電極507は、当該振動部500bの幅方向(x方向)両端部上において、振動部500bの長さ方向(y方向)全体に亘って設けられ、各駆動電極507の固定部500a側の端部は、固定部500a上に位置して接続端子507aを構成している。尚、各振動部500bの幅方向一端部上に1つの駆動電極507を設けるだけであってもよい。

## 【0223】

一方、上記検出電極508は、当該振動部500bの幅方向中央部上において、振動部500bの長さ方向全体に亘って設けられ、上記駆動電極507と同様に、検出電極508の固定部500a側の端部は、固定部500a上に位置して接続端子508aを構成している。尚、各振動部500b上において複数の検出電極508を設けてもよい。

## 【0224】

尚、上記第1の電極層503は、固定部500a上における一対の振動部500b間の中央位置において、振動部500bとは反対側に突出する接続端子503aを有している。

## 【0225】

上記各振動部500b上における上記第1の電極層503と2つの駆動電極507との間には、当該振動部500bがその幅方向に振動するように、振動部500bの固有振動と共振する周波数の電圧が印加されるようになっている。すなわち、第1の電極層503には、グランド電圧が印加される一方、2つの駆動電極507には、正負が互いに逆の電圧が印加され、このことで、各振動部500bの幅方向一端部側が伸長するときには、他端部側が収縮して、該振動部500bがその他端部側に変形する。一方、各振動部500bの幅方向一端部側が収縮するときには、他端部側が伸長して、振動部500bがその一端部側に変形する。この動作を交互に繰り返すことによって振動部500bがその幅方向に振動する。尚、各振動部500b上における2つの駆動電極507のいずれか一方に電圧を印加するだけでも、当該振動部500bをその幅方向に振動させることは可能である。そして、一対の振動部500bは、各振動部500bの幅方向において互いに反対向きに変形し、一対の振動部500b間の中央にあって該振動部500bの長さ方向に延びる中央線Lに対して対称に振動するようになっている。

## 【0226】

上記構成の角速度センサにおいて、一対の振動部500bをその幅方向(x方向)に上記中央線Lに対して対称に振動させているときに、その中央線L回りに角速度 $\omega$ が加わると

、2つ振動部500bは、コリオリ力によって厚み方向(z方向)にたわんで変形し(一对の振動部500bは互いに反対向きに同じ量たわむ)、これにより、圧電体層505にもたわみが発生して、第1の電極層503と検出電極508との間には、コリオリ力の大きさに応じた電圧が発生する。この電圧の大きさ(コリオリ力)から角速度 $\omega$ を検出することができる。

#### 【0227】

すなわち、コリオリ力 $F_c$ は、各振動部500bの幅方向の速度を $v$ 、各振動部500bの質量を $m$ とすると、

$$F_c = 2mv\omega$$

となるので、コリオリ力 $F_c$ から角速度 $\omega$ の値が分かることになる。

#### 【0228】

次に、上記角速度センサの製造方法について図17及び図18に基づいて説明する。

#### 【0229】

すなわち、図17(a)に示すように、厚み0.3mmのΦ4インチシリコンウエハ(平面図は図18参照)からなる基板500を用意し、図17(b)に示すように、この基板500上に、2.1モル%のTiを添加したイリジウム(Ir)からなる厚み0.22μmの第1の電極層503をスパッタ法により形成する。この第1の電極層503は、基板500を400°Cに加熱しながら多元スパッタ装置を使用して、Tiターゲット及びIrターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中において85W及び200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。この第1の電極層503の表面部にはチタンが島状に点在するとともに、そのチタンの該表面からの突出量は2nmよりも小さい。

#### 【0230】

続いて、図17(c)に示すように、上記第1の電極層503上に、厚み0.03μmの配向制御層504をスパッタ法により形成する。この配向制御層504は、ランタンを14モル%含有するPLTに酸化鉛(PbO)を12モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板500を温度600°Cに加熱しながら、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.8Pa、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。この製造方法よれば、上記実施形態1で説明したように、配向制御層504における第1の電極層503側の表面近傍は、(100)面又は(001)面配向の領域がチタン上に存在しかつ層厚方向と垂直な断面における上記領域の面積が第1の電極層503側から上側に向かって大きくなる。

#### 【0231】

次いで、図17(d)に示すように、上記配向制御層504上に厚み3μmの圧電体層505をスパッタ法により形成する。この圧電体層505は、基板500を610°Cに加熱しながらPZT(Zr/Ti=53/47)の焼結体ターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1)において、真空度0.3Pa、高周波電力250Wの条件で3時間形成することにより得られる。この圧電体層505は菱面体晶系であり、上記実施形態1で説明したように、(001)面配向度が90%以上となる。

#### 【0232】

続いて、図17(e)に示すように、上記圧電体層505上に厚み0.2μmの第2の電極層506をスパッタ法により形成する。この第2の電極層506は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中で200Wの高周波電力で10分間形成することにより得られる。

#### 【0233】

次いで、図17(f)及び図18に示すように、上記第2の電極層506をパターニングして駆動電極507及び検出電極508を形成する。すなわち、第2の電極層506上に感光樹脂を塗布し、この感光樹脂に駆動電極507及び検出電極508のパターンを露光し、その後、露光していない部分の感光樹脂を除去し、この感光樹脂を除去した部分における第2の電極層506をエッティングにより除去し、次いで、駆動電極507及び検出電

極 508 上の感光樹脂を除去する。

【0234】

上記第2の電極層 506 のパターンニング後、同様の工程により圧電体層 505 、配向制御層 504 及び第1の電極層 503 をパターンニングするとともに、上記基板 500 をパターンニングして固定部 500a 及び振動部 500b を形成する。こうして上記の角速度センサが完成する。

【0235】

尚、上記各層の成膜法はスパッタ法に限らず、熱処理による結晶化工程なしに直接に結晶性薄膜を形成する成膜法（例えば CVD 法等）であればよい。

【0236】

ここで、図 19 及び図 20 を参照しながら従来の角速度センサについて説明する。

【0237】

この従来の角速度センサは、厚み 0.3 mm の水晶からなる圧電体 600 を備え、この圧電体 600 が、本実施形態に係る角速度センサの基板 500 と同様に、固定部 600a と該固定部 600a からその一側方に互いに平行に延びる一対の振動部 600b とを有している。そして、上記各振動部 600b の厚み方向に對向する両面には、当該振動部 600b をその幅方向に振動させるための駆動電極 603 がそれぞれ 1 つずつ設けられ、各振動部 600b の両側面には、当該振動部 600b の厚み方向の変形を検出するための検出電極 607 がそれぞれ 1 つずつ設けられている。

【0238】

そして、上記従来の角速度センサにおいて、各振動部 600b における 2 つの駆動電極 603 間に、当該振動部 600b の固有振動と共振する周波数の電圧を印加して、本実施形態に係る角速度センサと同様に、一対の振動部 600b をその幅方向に該一対の振動部 600b 間の中央にある中央線 L に対して対称に振動させる。このとき、その中央線 L 回りに角速度  $\omega$  が加わると、一対の振動部 600b は、コリオリ力によって厚み方向にたわんで変形し、各振動部 600b における 2 つの検出電極 607 間にコリオリ力の大きさに応じた電圧が発生し、この電圧の大きさ（コリオリ力）から角速度  $\omega$  を検出することができる。

【0239】

上記従来の角速度センサにおいては、水晶からなる圧電体 600 を用いるので、その圧電定数は  $-3 \text{ pC/N}$  とかなり低く、しかも固定部 600a 及び振動部 600b は機械加工により形成するため、小型化が困難であり、寸法精度が低いという問題がある。

【0240】

これに対し、本実施形態に係る角速度センサにおいては、角速度を検出する部分（振動部 500b）が、上記実施形態 1 と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、上記従来の角速度センサに対して圧電定数を 40 倍程度に大きくすることができ、かなりの小型化を図ることができる。また、薄膜形成技術を用いて微細加工を行うことができ、寸法精度を格段に向上させることができる。さらに、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性に優れる。

【0241】

尚、本実施形態における角速度センサにおいても、上記実施形態 1 における圧電素子と同様に、配向制御層 504 は、ジルコニウムの含有量が 0 以上 20 モル% 以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して 0 を越え 30 モル% 以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなるものとする。このチタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量は、0 を越え 25 モル% 以下であることが好ましく、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合のトータル添加量は、0 を越え 10 モル% 以下であることが好ましい。

【0242】

また、第 1 の電極層 503 は、チタン又は酸化チタンを含有するとともに、白金、イリジ

ウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属からなり、その貴金属に含有されたチタン又は酸化チタンの含有量は0を越え30モル%以下であることが望ましい。

#### 【0243】

さらに、圧電体層505は、PZTを主成分とする圧電材料（PZTのみからなる圧電材料も含む）で構成することが望ましい。

#### 【0244】

さらにまた、本実施形態における角速度センサにおいては、基板500に一对の振動部500bを1組しか設けていないが、複数組設けて、種々の方向に延びる複数軸回りの角速度を検出するようにしてもよい。

#### 【0245】

また、本実施形態における角速度センサにおいては、基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部側の部分上に、第1の電極層503と配向制御層504と圧電体層505と第2の電極層506とを順に積層したが、これら各層を積層する箇所は、各振動部500b上のみであってもよい。

#### 【0246】

加えて、上記実施形態では、本発明の圧電素子を、インクジェットヘッド（インクジェット式記録装置）及び角速度センサに適用したが、これら以外にも、薄膜コンデンサー、不揮発性メモリ素子の電荷蓄積キャパシタ、各種アクチュエータ、赤外センサー、超音波センサー、圧力センサー、加速度センサー、流量センサー、ショックセンサー、圧電トランス、圧電点火素子、圧電スピーカー、圧電マイクロフォン、圧電フィルタ、圧電ピックアップ、音叉発振子、遅延線等にも適用可能である。特に、ディスク装置（コンピュータの記憶装置等として用いられるもの）における回転駆動されるディスクに対して情報の記録又は再生を行うヘッドが基板上に設けられたヘッド支持機構において、該基板上に設けた薄膜圧電体素子によって、基板を変形させて該ヘッドを変位させるディスク装置用薄膜圧電体アクチュエータ（例えば特開2001-332041号公報参照）に好適である。つまり、上記薄膜圧電体素子は、上記実施形態で説明したものと同様の構成の第1の電極層と配向制御層と圧電体層と第2の電極層とが順に積層されてなり、この第2の電極層が上記基板に接合されたものである。

#### 【0247】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の圧電素子によると、電極層を、チタン又は酸化チタンを含有する貴金属で構成しておき、この電極層上に、立方晶系又は正方晶系の(100)面又は(001)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物であってジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下でありかつ鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え30モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛、又は該チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなる配向制御層を形成し、この配向制御層上に、圧電体層を形成するようにするとともに、この配向制御層を形成する際に、電極層における配向制御層側の表面部に位置するチタン又は酸化チタンを核にしてその上側に結晶成長させることにより、該配向制御層を(100)面又は(001)面に優先配向させるようにし、この配向制御層により圧電体層を(001)面に優先配向させることにより、各層の密着性並びに圧電体層の結晶構造及び優先配向面を制御することができるので、工業的に量産しても、圧電特性の再現性、ばらつき、耐電圧及び信頼性の良好な圧電素子が得られ、この圧電素子を用いる本発明のインクジェットヘッド及びインクジェット式記録装置においても、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れたものとすることができる。

#### 【0248】

また、本発明の角速度センサにおいても、角速度を検出する部分（振動部）が、上記と同様の構成の圧電素子で構成されていることになるので、小型で寸法精度が高く、しかも、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良

好な角速度センサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施形態に係る圧電素子を示す断面図である。

【図 2】配向制御層の構造を模式的に示す拡大断面図である。

【図 3】本発明の実施形態に係るインクジェットヘッドの全体構成を示す斜視図である。

【図 4】図 3 のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す分解斜視図である。

【図 5】図 3 のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す断面図である。

【図 6】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法における積層工程、圧力室用開口部の形成工程及び接着剤の付着工程を示す図である。

【図 7】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法における、成膜後の基板と圧力室部材との接着工程及び縦壁の形成工程を示す図である。

【図 8】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法における、基板（成膜用）及び密着層の除去工程並びに第 1 の電極層の個別化工程を示す図である。

【図 9】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法における、配向制御層及び圧電体層の個別化工程並びに基板（圧力室部材用）の切断工程を示す図である。

【図 10】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法における、インク流路部材及びノズル板の生成工程、インク流路部材とノズル板との接着工程、圧力室部材とインク流路部材との接着工程及び完成したインクジェットヘッドを示す図である。

【図 11】図 3 のインクジェットヘッドの製造方法において、成膜された S i 基板と圧力室部材用の S i 基板との接着状態を示す平面図である。

【図 12】本発明の実施形態に係る他のインクジェットヘッドにおける圧力室部材及びアクチュエータ部の要部を示す断面図である。

【図 13】図 12 のインクジェットヘッドの製造方法における積層工程及び圧力室形成工程を示す図である。

【図 14】本発明の実施形態に係るインクジェット式記録装置を示す概略斜視図である。

【図 15】本発明の実施形態に係る角速度センサを示す概略斜視図である。

【図 16】図 15 の X VI - X VI 線断面図である。

【図 17】図 15 の角速度センサの製造方法を示す図である。

【図 18】角速度センサの製造方法において、第 2 の電極層をパターニングした状態を示す平面図である。

【図 19】水晶を用いた従来の角速度センサを示す概略斜視図である。

【図 20】図 19 の X X - X X 線断面図である。

【符号の説明】

- 1 1 基板
- 1 2 密着層
- 1 4 第 1 の電極層
- 1 5 配向制御層
- 1 6 圧電体層
- 1 7 第 2 の電極層
- 2 7 インクジェット式記録装置
- 2 8 インクジェットヘッド
- 2 9 記録媒体
- 3 1 キャリッジ（相対移動手段）
- A 圧力室部材
- 1 0 2 圧力室
- 1 0 3 第 1 の電極層（個別電極）
- 1 0 4 配向制御層
- 1 0 8 ノズル孔

1 1 0 圧電体層  
1 1 1 振動層  
1 1 2 第2の電極層（共通電極）  
1 2 0 基板  
1 2 1 密着層  
4 0 1 圧力室基板  
4 0 2 圧力室  
4 0 3 振動層  
4 0 4 密着層  
4 0 6 第1の電極層（共通電極）  
4 0 7 配向制御層  
4 0 8 圧電体層  
4 0 9 第2の電極層（個別電極）  
4 1 0 ノズル孔  
5 0 0 基板  
5 0 0 a 固定部  
5 0 0 b 振動部  
5 0 3 第1の電極層  
5 0 4 配向制御層  
5 0 5 圧電体層  
5 0 6 第2の電極層  
5 0 7 駆動電極  
5 0 8 検出電極

---

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G 0 1 P 9/04	H 0 1 L 41/08	L
H 0 1 L 41/08	H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z
H 0 1 L 41/18	H 0 1 L 41/18	1 0 1 J
H 0 1 L 41/187	H 0 1 L 41/08	Z
H 0 1 L 41/22	H 0 1 L 41/22	Z
H 0 1 L 41/24	H 0 1 L 41/22	A

(74)代理人 100115510  
弁理士 手島 勝

(74)代理人 100115691  
弁理士 藤田 篤史

(72)発明者 藤井 映志  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 鳥井 秀雄  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 高山 良一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 友澤 淳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 村田 晶子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 平澤 拓  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 2C057 AF93 AG44 AG85 AG91 AP22 AP23 AP25 AP31 AP52 AP53  
AP56 AQ02 BA04 BA14  
2F105 BB04 BB14 CC01 CD02 CD06 CD13